

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ante Ajduković

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vesna Alar dipl. ing.

Student:

Ante Ajduković

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr. sc. Vesni Alar izv. prof. na pomoći savjetima, utrošenom vremenu i trudu, te ustupljenoj literaturi.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na stručnoj pomoći i korisnim savjetima.

Naročito se zahvaljujem svojoj obitelji i kolegama na strpljenju, povjerenju i iznimnoj podršci tijekom studiranja.

Ante Ajduković



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Ante Ajduković**

Mat. Br.:0035176897

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj temperature na jamičastu koroziju nehrđajućih čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of temperature on pitting of stainless steels**

Opis zadatka:

Svjedoci smo sve veće uporabe nehrđajućih Cr-Ni čelika u izradi zavarenih dijelova, konstrukcija i postrojenja. Cr-Ni čelici imaju dobra svojstva korozijske postojanosti zahvaljujući svojstvu pasivnosti površine, koje se nažalost lako poremeti uslijed tehnologije zavarivanja, brušenja, oblikovanja deformiranjem i sl. U radu je potrebno načiniti podjelu i opisati svojstva i područja primjene važnijih skupina nehrđajućih Cr-Ni čelika. Posebno se osvrnuti na njihovu korozijsku postojanost.

U eksperimentalnom dijelu rada je potrebno ispitati elektrokemijska svojstva nehrđajućih čelika oznaka AISI 316L, AISI 304 u umjetnoj morskoj vodi, metodom kvazi – potenciostatske polarizacije, odnosno metodom Tafelove ekstrapolacije odrediti brzinu korozije v_{kor} , snimanjem E-t dijagrama odrediti korozijski potencijal E_{kor} , te snimanjem polarizacijskih krivulja odrediti otpornost metala R_p . Metodom cikličke polarizacije odrediti područje pasivacije te piting potencijal E_{pit} ispitivanih čelika pri različitim temperaturama. Analizirati rezultate te dati zaključak.

Zadatak zadan:

29. rujna 2016.


Rok predaje rada:

1. prosinca 2016.

Predviđeni datum obrane:

7., 8. i 9. prosinca 2016.

Zadatak zadao:


Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VIII
1. UVOD.....	1
2. NEHRĐAJUĆI ILI KOROZIJSKI POSTOJANI ČELICI.....	2
2.1. Martenzitni nehrđajući čelici	2
2.2. Feritni nehrđajući čelici	4
2.3. Austenitni nehrđajući čelici	6
2.4. Dupleks nehrđajući čelici	7
2.5. Precipitacijski očvršnuti nehrđajući čelici	8
2.5.1. Martenzitni PH čelici	9
2.5.2. Poluaustenitni PH čelici	9
2.5.3. Austenitni PH čelici	9
2.6. Utjecaj pojedinih legiranih elemenata i primjesa na svojstva nehrđajućih čelika	9
2.6.1. Utjecaj legiranih elemenata.....	9
2.6.3. Utjecaj primjesa (nečistoća).....	10
3. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	12
3.1. Korozija u procjepu.....	13
3.1.1. Inicijacija.....	13
3.1.2. Propagacija.....	14
3.2. Interkristalna korozija	15
3.3. Napetosna korozija.....	16
3.4. Jamičasta korozija	18
3.4.1. Mehanizam propagacije jamičaste korozije.....	19
3.4.2. Mjere zaštite od jamičaste korozije.....	20
3.5. Utjecaj temperature na rupičastu koroziju	21
4. ISPITIVANJA RUPIČASTE KOROZIJE	23
4.1. Neelktrokemijska ispitivanja.....	23
4.2. Elektrokemijska ispitivanja.....	23
4.2.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom	23
4.2.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije	24
4.2.1.2. Određivanje korozijskog potencijala	26
4.2.1.3. Metoda linearne polarizacije.....	27
4.2.1.4. Metoda cikličke polarizacije	29
5. KOROZIJA U MORSKOJ VODI	31
6. ISPITIVANI MATERIJALI.....	33
X5 CrNi 18-10 (W.Nr. 1.4301, AISI 304)	33
X2 CrNiMo 17-12-2 (W.Nr. 1.4404, AISI 316L)	33

7. EKPERIMENTALNI DIO	34
7.1. Određivanje kemijskog sastava uzoraka	34
7.2. Priprema uzoraka za elektrokemijska DC ispitivanja	34
7.3. Elektrokemijsko DC ispitivanje	35
7.3.1. Određivanje korozijskog potencijala E_{kor} prema vremenu	37
7.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p metodom linearne polarizacije	38
7.3.3. Određivanje brzine korozije v_{kor} metodom Tafelove ekstrapolacije	40
7.3.4. Određivanje piting potencijala E_{pit} i zaštitnog potencijala E_{zpit} metodom cikličke polarizacije	42
7.4. Ispitivanja korozijske postojanosti uzorka sukladno s normom ASTM G 48	45
8. RASPRAVA	51
9. ZAKLJUČAK	52

POPIS SLIKA

Slika 1.	Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika [6]	3
Slika 2.	Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika [9]	4
Slika 3.	Utjecaj kroma, dušika i ugljika na otpornost prema IKK [10]	5
Slika 4.	Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika [9]	6
Slika 5.	Mikrostruktura austenitno/feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika	7
Slika 6.	Mehanizam samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini [19].	12
Slika 7.	Prikaz korozijskog oštećenja uslijed korozije u procjepu	13
Slika 8.	Prikaz inicijacije korozije u procjepu	14
Slika 9.	Prikaz procesa propagacije	14
Slika 10.	Prikaz oštećenja uslijed intekristalne korozije [23]	15
Slika 11.	Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije	16
Slika 12.	Napetosna korozija AISI 316 čelika [25]	18
Slika 13.	Oblik jamica kod jamičaste korozije [26]	19
Slika 14.	Prikaz maksimalne dubine jamica i prosječne dubine jednolike korozije	19
Slika 15.	Prikaz mehanizma propagacije jamičaste korozije [29]	20
Slika 16.	Utjecaj temperature i potencijala na rupičastu koroziju [30]	21
Slika 17.	Raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [36]	24
Slika 18.	Metoda Tafelove ekstrapolacije	26
Slika 19.	Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [35]	27
Slika 20.	Određivanja polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu [35]	28
Slika 21.	Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu	30
Slika 22.	Ovisnost vodljivosti o koncentraciji klorida u morskoj vodi pri raznim temperaturama [38]	31
Slika 23.	Priprema elektrolita (umjetna morska voda)	35
Slika 24.	Prikaz brušenja uzorka (lijevo) i odmašćivanja (desno)	35
Slika 25.	Prikaz opreme za elektrokemijsko DC ispitivanje (lijevo) i troelektrodne elektrokemijske ćelije (desno)	36
Slika 26.	Prikaz procesa hlađenja elektrokemijske ćelije	37
Slika 27.	Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 15 °C	38
Slika 28.	Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 23 °C	39

Slika 29.	Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 30 °C	39
Slika 30.	Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 15 °C	39
Slika 31.	Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 23 °C	40
Slika 32.	Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 30 °C	40
Slika 33.	Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri temperaturi 15°C	41
Slika 34.	Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri temperaturi 23°C	41
Slika 35.	Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri temperaturi 30°C	42
Slika 36.	Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 15 °C	43
Slika 37.	Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 23 °C	43
Slika 38.	Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 30 °C	44
Slika 39.	Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 15 °C	44
Slika 40.	Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 23 °C	44
Slika 41.	Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 30 °C	45
Slika 42.	Prikaz brušenja uzoraka	45
Slika 43.	Prikaz uzoraka prije neposrednog uranjanja u agresivnu otopinu	46
Slika 44.	Prikaz uranjanja uzoraka	46
Slika 45.	Prikaz sušionika i ispitnih uzoraka	47
Slika 46.	Prikaz uzoraka nakon izlaganja agresivnoj otopini nakon 24 sata pri sobnoj temperaturi (lijevo) i pri temperaturi 50 °C (desno)	47
Slika 47.	Prikaz uzoraka nakon 72 sata pri sobnoj temperaturi (lijevo) i čišćenje uzoraka (desno)	48

POPIS TABLICA

Tablica 1. Osnovne skupine nehrđajućih čelika [4]	2
Tablica 2. Svojstva feritnih nehrđajućih čelika [12]	5
Tablica 3. Svojstva austenitnih nehrđajućih čelika [12].....	7
Tablica 4. Svojstva dupleks nehrđajućih čelika [9].....	8
Tablica 5. Utjecaj pojedinih elemenata na svojstva čelika.....	11
Tablica 6. Ovisnost količine otopljenog kisika o temperaturi morske vode, pri uobičajenom salinitetu (35‰) i u ravnoteži s atmosferskim zrakom [38].....	31
Tablica 7. Udio kemijskih elemenata ispitih materijala	34
Tablica 8. Elektrokemijski potencijal uzoraka, E_{kor} [mV]	37
Tablica 9. Polarizacijski otpor uzoraka, R_p [$k\Omega cm^2$].....	38
Tablica 10. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije, AISI 304	40
Tablica 11. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije, AISI 316L.....	41
Tablica 12. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije, AISI 304	42
Tablica 13. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije, AISI 316L.....	43
Tablica 14. Prikaz rezultata vaganja i broja rupica na uzorcima.....	48
Tablica 15. Prikaz površina prije i nakon ipitivanja za uzorak AISI 316L	49
Tablica 16. Prikaz površina prije i nakon ipitivanja za uzorak AISI 304	50

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
E_{pit}	V-Volt	Piting potencija
E_{prot}	V-Volt	Zaštitni potencijal pitinga
E_{ok}	V-Volt	Potencijal otvorenog kruga
$T_{\text{pit, CPT}}$	°C-Stupanj Celzijev	Kritična temperatura pitinga
v_{kor}	mm/god	Brzina korozije
I_{kor}	A	Jakost korozijske struje
R_p	Ω	Polarizacijski otpor
j_{kor}	A/m ²	Gustoća korozijske struje
j_o	A/m ²	Gustoća struje izmjene
ω	rad/s	Frekvencija
f	Hz	Frekvencija
φ	°	Fazni kut
I'	A	Realna komponenta strujnog vala
I''	A	Imaginarna komponenta strujnog vala
I_{uk}	A	Ukupna struja
Z'	Ωm^2	Realna komponenta impedancije
Z''	Ωm^2	Imaginarna komponenta impedancije
Z_{uk}	Ωm^2	Ukupna impedancija
a_a	—	Odsječak na osi y anodnog pravca
a_k	—	Odsječak na osi y katodnog pravca
b_a	V/dek	Nagib anodnog Tafelovog pravca
b_c	V/dek	Nagib katodnog Tafelovog pravca
EIS spektroskopija	-	Elektrokemijska impedancijska
DC	-	Direct current (istosmjerna)
AC	-	Alternating current (izmjenična)
ZKE	-	Zasićena kalomel elektroda
ZUT	-	Zona utjecaja topline

AISI	-	Američki institut za željezo i čelike
DIN	-	Njemački institut za standard

SAŽETAK

Nehrđajući čelici su danas neizostavan dio ljudske svakodnevice. Koriste se sve više i u građevinarstvu, nautici, brodogradnji, itd. Predstavljaju jednu od najvažnijih skupina konstrukcijskih postojanih materijala.

U teorijskom dijelu prikazana je podjela nehrđajućih čelika, njihova kemijska i mehanička svojstva, područje upotrebe i korozijska postojanost. Opisani su mehanizmi korozije koji uobičajeno zahvaćaju nehrđajuće čelike. Posebno je obrađena problematika nastanka rupičaste korozije pri povišenim temperaturama, u morskoj sredini.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su elektrokemijska svojstva nehrđajućih čelika AISI 304 i AISI 316L u umjetnoj morskoj vodi, pri temperaturama 15 °C, sobnoj i 30 °C. Snimljene su potencijostatske krivulje i određena je brzina korozije, korozijski potencijal i otpornost materijala. Nakon eksperimentalnog dijela analizirani su rezultati, te je na temelju rezultata izveden zaključak.

Ključne riječi: nehrđajući čelik, korozijska postojanost, rupičasta korozija, elektrokemija.

1. UVOD

Korozijski postojani materijali postaju sve zastupljeniji u svim granama industrije. Koriste se sve više i u građevinarstvu, nautici, brodogradnji, itd. Nehrđajući čelici spadaju, te predstavljaju jednu od najvažnijih skupina konstrukcijskih postojanih materijala. Iako imaju naziv “nehrđajući čelici”, ipak korodiraju. Rezultat toga je pogrešan izbor materijala, te nepoštivanje radne i tehnološke discipline što pridonosi slabljenju korozijske postojanosti tih materijala.

Korozija predstavlja razaranje metala ili legura zbog njihovog djelovanja s vanjskim medijem. Uvjeti međudjelovanja i svojstva medija određuju vrstu korozije, pa tako postoji plinska, atmosferska, podvodna, biološka korozija itd. Prema načinu razaranja metala postoje slijedeći oblici korozije: opća (jednolično odnošenje površine), jamičasta (točkasta, rupičasta, “pitting”), interkristalna, napetosna itd. Korozijska postojanost predstavlja sposobnost materijala da se suprotstavi negativnom djelovanju korozijskog medija pomoću usporavanja njegovog djelovanja [1].

Da bi čelik bio korozijski postojan (pasivan) moraju biti ispunjena dva glavna uvjeta [2]:

- legiranje s minimalno 12 % kroma (moderni nehrđajući čelici sadrže i do 30 % kroma),
- postojanje homogene monofazne feritne, austenite ili martezitne mikrostrukture radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitih potencijala.

Pored kroma postojanost prema koroziji povećava se dodatkom nikla. Kombinacijom legiranja kromom i niklom razvijeni su čelici tipa 18/8 (18 % Cr i 8 % Ni) s austenitnom mikrostrukturom koji su otporni na djelovanje kiselina. Legiranje molibdenom omogućava lakše pasiviranje te poboljšava korozijsku postojanost i otpornost prema jamičastoj koroziji Cr-Ni čelika. Legiranjem jakim karbidotvorcima (npr. titanij, niobij) omogućava se izbjegavanje pojave interkristalne korozije. Općenito vrijedi da skupina korozijski postojanih čelika mora sadržavati:

- a) feritotvorci: Cr, Si, Al, Mo, Nb, Ti, V
- b) austenitotvorci: Ni, Mn, (Co), Cu, N.

2. NEHRĐAJUĆI ILI KOROZIJSKI POSTOJANI ČELICI

Za razliku od drugih tehničkih materijala koji se uglavnom klasificiraju po kemijskom sastavu korozijski postojani čelici se češće svrstavaju prema mikrostrukturi. Mikrostruktura nehrđajućih čelika može biti feritna, martenzitna i austenitna pa tako postoje feritni, martenzitni i austenitni korozijski postojani čelici. Postoji i skupina koja ima takozvanu dupleks strukturu sastavljenu od približno 50 % austenita i 50 % ferita. To su dupleks korozijski postojani čelici koji posjeduju bolja svojstva od austenitnih i feritnih čelika. Osim nabrojanih postoji još jedna posebna skupina, a to su precipitacijski očvrtnuti čelici (Precipitation Hardenable –PH). Nazvani su po mehanizmu očvrtnuća kojim se povisuje njihova čvrstoća i tvrdoća. Precipitacijski očvrtnuti čelici grupiraju se nadalje, prema tipu metalne osnovne u kojoj su precipitati izlučeni, na martenzitne, poluaustenitne ili austenitne [3].

U tablici 1 navedene su osnovne skupine nehrđajućih čelika svrstane prema mikrostrukturi.

Tablica 1. Osnovne skupine nehrđajućih čelika [4]

Naziv skupine čelika		Mikrostruktura
Martenzitni		M ili M+K
Feritni		F
Austenitni		A
Dupleks		F+A
Precipitacijski očvrtnuti	martenzitni	M+precipitati
	semi-austenitni	M+precipitati
	austenitni	A+precipitati

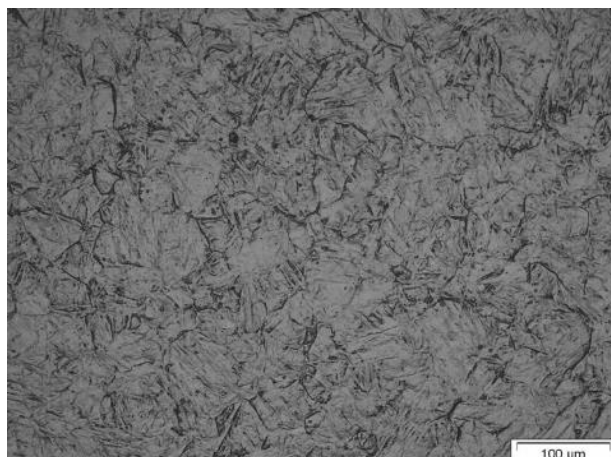
Prema sastavu, današnji nehrđajući čelici najčešće se svrstavaju u sljedeće skupine:

- Cr – čelici
- Cr – Ni – čelici
- Cr – Ni – Mo – čelici
- Cr – Mn – čelici.

2.1. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici imaju povišeni udio ugljika (0,20-1,0 % C), iznad 13 % kroma (do 18 %) te mogu sadržavati i do 1,3 % molibdena i 2,5 % nikla. Imaju BCT kristalnu rešetku (eng. Body centre tetragonal) i feromagnetični su. Optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost postižu kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem. Martenzitni nehrđajući čelici mogu se podijeliti u dvije podskupine: konstrukcijski (sadrže do $\approx 0,25$ % C, poboljšavaju se) i alatni čelici ($>0,3$ % C, nakon kaljenja se nisko popuštaju). Kod

konstrukcijskih čelika posebna pažnja se usmjerava prema korozijskoj postojanosti, a kod alatnih postoji dodatni zahtjev prema otpornosti na abrazijsko trošenje. Zbog toga alatni čelici imaju dvofaznu mikrostrukturu (martenzit + karbidi) čija je korozijska postojanost niža od jednofazne martenzitne mikrostrukture. Slika 1 prikazuje mikrostrukturu martenzitnog nehrđajućeg čelika [5].



Slika 1. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika [6]

Mala toplinska vodljivost ovih čelika zahtijeva postepeno ugrijavanje na temperaturu austenitizacije i gašenje u ulju ili u vakumu (i zbog opasnosti od oksidacije). Što je viši udio ugljika i kroma to će biti potrebna viša temperatura austenitizacije da se otopi što više ugljika u austenitu (zbog zakaljivosti) i što više kroma (zbog korozijske postojanosti).

Čelici s 13 % kroma i iznad 0,3 % ugljika pri 1000 °C u austenitu imaju otopljeno oko 12,5 % kroma i 0,3 % ugljika što je dovoljno za korozijsku postojanost budućeg martenzita, ali nedovoljno za maksimalnu zakaljenost čelika (trebalo bi biti otopljeno 0,6 % C ili više). Stoga je austenitizaciju potrebno provesti na višim temperaturama. Ukoliko bi sadržaj kroma bio na donjoj granici (≈ 12 %) pojavila bi se opasnost izostanka korozijske postojanosti popuštenog martenzita.

Da bi martenzitni čelik imao povišenu postojanost prema koroziji i zadovoljavajuća mehanička svojstva potrebno je povišiti sadržaj kroma na 17-18 %. Međutim, porast sadržaja kroma neizbježno dovodi do proširenja područja delta ferita.

To se može izbjeći [5]:

- povišenjem sadržaja ugljika (nepovoljno se utječe na korozijsku postojanost)
- dodatkom određene količine nikla (1,5-2 %) koji sužava područje delta ferita.

Ukoliko se sadržaj ugljika smanji ($< 0,10$ %) tada nastaju tzv. mekomartenzitni nehrđajući čelici koji spadaju u visokočvrste čelike (granica razvlačenja do 1000 N/mm²).

Sniženje mehaničkih svojstava (čvrstoća, granica razvlačenja) u tom slučaju nadomješta se legiranjem s Cr (13-18 %), Ni (1-6 %) i Mo (< 3 %).

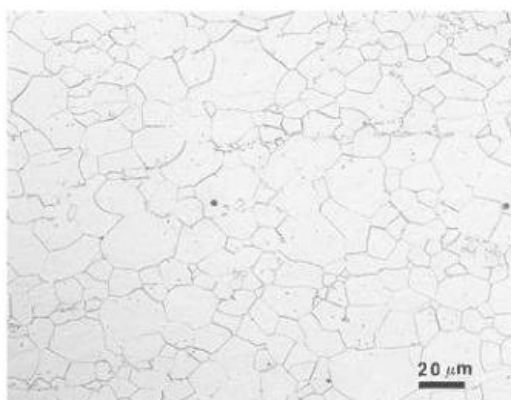
Mekomartenzitni nehrđajući čelici se primjenjuju za izradu dijelova strojeva i aparata izloženih djelovanju nečistog zraka (iznimno djelovanju morske vode), izradu lopatica Peltonovih i Kaplanovih turbina, za valjke u proizvodnji papira, izradu dijelova pumpi (rotori, osovine, lopatice, klizne plohe) [5, 7, 8].

2.2. Feritni nehrđajući čelici

Ferit je faza koja prevladava u mikrostrukturi ovih čelika i po tome su oni i dobili ime feritni nehrđajući čelici. Sadržaj ugljika im je manji od 0,1 % C, dok postotak kroma može varirati od 10,5 do 30 %, kristaliziraju prostorno centriranom kubičnom rešetkom, te nemaju sposobnosti fazne transformacije i usitnjenja zrna. Ovisno o postotku kroma ovu skupinu materijala najčešće dijelimo na:

- feritni čelici s malim udjelom kroma (do 11 %Cr)
- feritni čelici sa srednjim udjelom kroma (16-18 %Cr)
- feritni čelici sa visokim sadržajem kroma (do 30 %Cr)

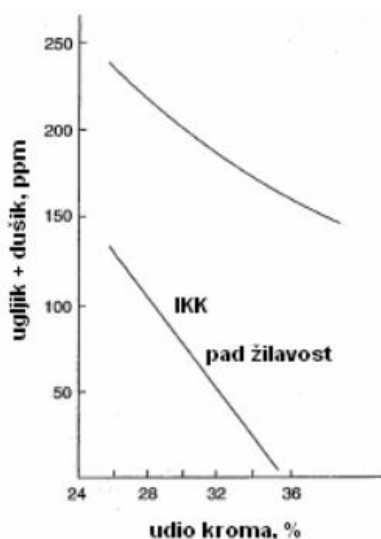
Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika je prikazana na slici 2. Od legiranih elemenata najčešće sadržavaju molibden, silicij, aluminij, titan i niobij, a sumpor i selen se mogu dodati radi bolje strojne obrade. Postotak austenitizirajućih elemenata je mali. Feritni čelici su visoko korozijski otporni na djelovanje dušične kiseline i njenih vodenih otopina, amonijevog nitrata (NH_4NO_3) te smjese dušične, fosforne i klorovodične kiseline. Nisu otporni na djelovanje rastaljenih metala (Al, Sb, Pb), amonijevog difluorida, barijevog klorida, broma, octene kiseline, itd.



Slika 2. Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika [9]

Feritni čelici mogu biti podložni interkristalnoj, rupičastoj i koroziji u procjepu. Kako u sastavu nemaju nikla, otporni su na napetosnu koroziju i bolji su izbor od austenitnih nehrđajućih čelika

za medije koji sadrže kloride. Rupičasta korozija i korozija u procijepu mogu se spriječiti izborom čelika s optimalnim kemijskim sastavom i strukturom. Na pojavu interkristalne korozije teško je utjecati osobito ako se primjenjuje zavarivanje. Otpornost na interkristalnu koroziju ovisna je o sadržaju kroma i intersticijskih elemenata (ugljika i dušika), slika 3 [10, 11].



Slika 3. Utjecaj kroma, dušika i ugljika na otpornost prema IKK [10]

Ostala svojstva feritnih nehrđajućih čelika su navedena u tablici 2.

Tablica 2. Svojstva feritnih nehrđajućih čelika [12]

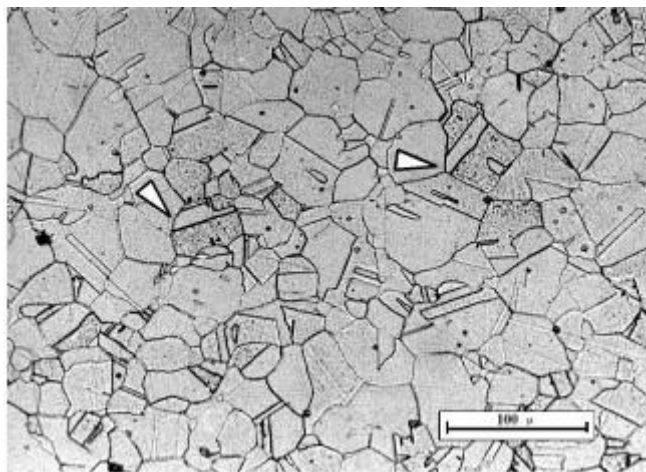
Svojstva fritnih nehrđajućih čelika:
relativno mekani
feromagnetični
slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$)
skloni pojavi „krhkosti 475“ pri izloženosti temperaturi $350\text{--}520\text{ }^{\circ}\text{C}$
slaba deformabilnost
dobra obradljivost odvajanjem čestica
loša postojanost u kloridnim otopinama
ekonomski prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika
skloni lomu pri niskim temperaturama

Superferitni čelici

Povišenjem čistoće sastava čelika pročišćavanjem u vakuumskim pećima i u elektronskom mlazu kao i sniženjem %C, povišenjem %Cr te legiranjem s Mo i Ni kao i Ti ili Nb, mogu se poboljšati neka od loših svojstava feritnih čelika. Na taj se način povisuje otpornost na kloridnu napetosnu koroziju i interkristalnu koroziju žilavost pri niskom temperaturama, te granica razvlačenja [2].

2.3. Austenitni nehrđajući čelici

Čine najveću skupinu nehrđajućih čelika. Austenitna mikrostruktura (slika 4) je prisutna na svim temperaturama, zbog proširenja gama područja što omogućava visoki postotak nikla kao legiranog elementa. Austenit kristalizira u plošno centriranoj kubičnoj rešetki (FCC), koja sadrži velik broj kliznih ravnina i osigurava visoku deformabilnost. Za razliku od feritnih i martenzitnih čelika ovi materijali nisu feromagnetični.



Slika 4. Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika [9]

Smanjenjem postotka ugljika i legiranjem jakim karbidotvorcima (Ti, Nb) dobivamo ELC čelike (eng. extra low carbon). Time smanjujemo opasnost od opasnog karbida Cr_{23}C_6 čime se dobiva bolja korozijska postojanost. Glavni nedostatak smanjenja postotka ugljika je sniženje granice razvlačenja. Najčešće primjenjivani čelici s niskim sadržajem ugljika su: AISI 304L, AISI 316L, AISI 316LC. Čelik AISI 304, ima vrlo dobru korozijsku postojanost u atmosferskim, vodenim i oksidirajućim sredinama, odlična mehanička svojstva, vrlo dobru zavarljivost, otpornost na udarni lom (do $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$) i vrlo dobru čvrstoću kod povišenih temperatura. Austenitni nehrđajući čelici mogu biti legirani i dušikom koji kao gamageni element može zamijeniti skuplji nikal. Dušik stvara nitride te intersticijske mješance sa željezom. Na taj način dolazi do porasta granice razvlačenja i čvrstoće. Pored povišenja navedenih mehaničkih svojstava poboljšava se i otpornost na napetosnu koroziju. Dodatkom

dušika kao legirnog elementa povećava se postojanost prema jamičastoj i napetosnoj koroziji.

Ostala svojstva navedena su u tablici 3.

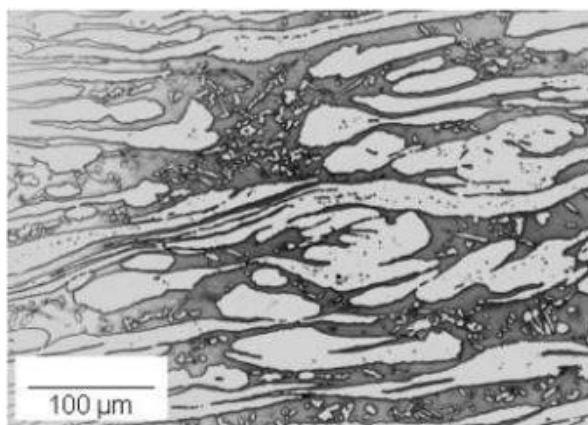
Tablica 3. Svojstva austenitnih nehrđajućih čelika [12]

Svojstva austenitnih nehrđajućih čelika:
nema mogućnosti usitnjavanja zrna
legiranje s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost prema puzanju (iznad 600 °C)
visoka žilavost, oksidacijska i korozijska otpornost
dobra svojstva pri niskim temperaturama
nisu skloni povećanju zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja

Superasutenitni nehrđajući čelici su čelici visokolegirani molibdenom (do 6 %). Imaju dobru strukturnu stabilnost i korozijsku postojanost. Primjenjuju se za konstrukcije izložene vrlo agresivnoj okolini (petrokemijska i kemijska industrija, povišena temperature itd.) [2, 13].

2.4. Dupleks nehrđajući čelici

Dupleks čelici posjeduju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu s 40 – 60 % ferita (slika 5). Zbog dvofazne austenitno-feritne mikrostrukture dupleks čelici pokazuju manju otpornost prema općoj koroziji ali imaju znatno povišenu postojanost prema jamičastoj, napetosnoj koroziji u kloridnim otopinama kao i u atmosferi sumporovodika (H_2S), a nizak postotak ugljika dodatno jamči i otpornost prema interkristalnoj koroziji. Postojanost prema interkristalnoj koroziji također je viša što je viši sadržaj ferita.



Slika 5. Mikrostruktura austenitno/feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika

Jedan od glavnih ciljeva legiranja dupleks čelika je održavanje dovoljno visokog udjela austenita, što je posebice važno tijekom zavarivanja. Zadržavanje dodatne količine austenitne

strukture u području zavarenog spoja postiže se dodatnim materijalima obogaćenim niklom. Osim nikla, može se koristiti i dušik koji također proširuje austenitno područje. Previsoki udio ferita može uzrokovati sniženje korozijske postojanosti, te pojavu krhkosti. Ova skupina materijala je magnetska i nije toplinski obradiva. Dupleks čelici imaju široku primjenu u gotovo svim granama industrije (industrija nafte i plina, petrokemijska industrija, kemijsko - procesna industrija, brodogradnja itd.). Ostala svojstva dupleks čelika navedena su u tablici 4 [2, 14, 15].

Tablica 4. Svojstva dupleks nehrđajućih čelika [9]

Svojstva dupleks nehrđajućih čelika:
čvrstoća je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika
teže se stvaraju karbidi Cr_{23}C_6 (krom se otapa u feritu, a ugljik u austenitu)
intermetalna sigma-faza može nastati u austenitu i feritu
primjene na povišenim temperaturama je moguća do maksimalno 250 – 350 °C zbog pojave “krhkosti 475” koja se javlja u dupleks čelicima u feritnoj fazi
temperature primjene je između -50 i +350 °C

Superdupleks čelici se dobivaju povećanjem postotka kroma i legiranjem s molibdenom i dušikom. Posjeduje vrlo dobra mehanička svojstva, i strukturnu stabilnost. Povećanim postotkom molibdena povećana im je korozijska postojanost. Imaju veliku primjenu kao konstrukcijski materijali [15].

2.5. Precipitacijski očvršnuti nehrđajući čelici

Precipitacijski očvršnuti nehrđajući čelici (eng. precipitation-hardening - PH) spadaju u posebnu skupinu nehrđajućih čelika. Ono što ih karakterizira je povišena čvrstoća koja se postiže precipitacijskim očvršnućem martenzitne ili austenitne matrice. Razvojem ove vrste čelika nastojalo se postići visoku granicu razvlačenja uz istovremeno zadržavanje visoke korozijske postojanosti. Povećana granica razvlačenja, čvrstoća i tvrdoća postižu se tvrdim česticama precipitatima jer one otežavaju gibanje dislokacija. S obzirom na mikrostrukturu čelika prije precipitacije razlikujemo [5, 16]:

- martenzitne PH čelike
- poluaustenitne PH čelike
- austenitne PH čelike.

2.5.1. Martenzitni PH čelici

Martenzitni PH-čelici pored niskog udjela ugljika ($\sim 0,05\%$) sadrže visoke udjele kroma ($14-17\%$) i nikla ($4-6\%$) uz eventualni dodatak bakra ($\sim 3\%$) i niobija ($<0,4\%$). Radi postizanja visoke granice razvlačenja i vlačne čvrstoće martenzitni PH-čelici se žare pri $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, gase u ulju ili na zraku te umjetno stare pri $400-600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Martenzitni PH čelici najčešće se primjenjuju za ventile, zupčanike, osovine, vratila i glavine u žlijebljenim spojevima, i sl.

2.5.2. Poluaustenitni PH čelici

Poluaustenitni PH-čelici imaju sličan kemijski sastav kao martenzitni ($0,05-0,1\%$ C, $13-17\%$ Cr, $7-9\%$ Ni) uz dodatak molibdena, titana, aluminija, vanadija i dušika. U gašenom stanju posjeduju austenitno-feritnu mikrostrukturu koju karakterizira dobra obradljivost odvajanjem čestica. Poluaustenitni PH čelici koriste se za izradu kirurških instrumenata, tlačnih posuda i nosivih okvira zrakoplova.

2.5.3. Austenitni PH čelici

Austenitni korozijski postojani PH-čelici su niskougljični ($\leq 0,10\%$ C) i visokolegirani s kromom ($14-18\%$) i niklom ($\geq 25\%$) uz dodatak još nekih legirajućih elemenata kao npr. molibdena ($1-2,5\%$), titana (do 2%), aluminija ($<0,35\%$), bakra ($<3\%$), niobija ($<0,45\%$), fosfora ($<0,25\%$). Kod ove skupine čelika nema transformacije austenita u martenzit koji ima važan doprinos očvršćivanju i samim time imaju najniže vrijednosti vlačne čvrstoće i granice razvlačenja. Neki od austenitnih PH čelika su očvršćeni precipitatima gama-prim-faze i poznati su pod nazivom super legure na bazi željeza (eng. Iron superalloys). Od austenitnih PH čelika najčešće se izrađuju kućišta mlaznih motora i lopatice parnih turbina.

2.6. Utjecaj pojedinih legiranih elemenata i primjesa na svojstva nehrđajućih čelika

2.6.1. Utjecaj legiranih elemenata

Poznato je da niti jedna skupina materijala ne može legiranjem toliko mijenjati svojstva kao čelik. Čeliku se dodaju određeni elementi kako bi se postiglo željeno svojstvo ili kombinacija svojstava gotovog proizvoda. Najčešći legirajući elementi prisutni u čelicima su krom, nikal, mangan, silicij, i molibden. U posebnim slučajevima čelik se može legirati kobaltom, titanijem, aluminijem, niobijem i dr. Legirajući elementi se u čeliku pojavljuju:

- otopljeni u α -željezu ili γ -željezu
- kao spojevi (karbidi, intermetalni spojevi)
- kao nemetalni uključci (oksidi, nitridi, sulfidi, fosfidi).

Krom (Cr) je jak karbidotvorac i proširuje područje ferita, jer je tzv. alfa-geni element. Uz monofaznu mikrostrukturu i više od 12 %Cr u krutoj otopini čelika dobiva se potpuna korozijska postojanost. Krom u nehrđajućem čeliku djeluje na smanjenje toplinske vodljivosti i povisuje prokaljivost.

Nikal (Ni) je gama-geni element. Kao legirajući element proširuje područje austenita, te zbog vrlo slabog afiniteta prema ugljiku ne stvara karbide. Legiranje s niklom može povisiti žilavost (udarni rad loma) konstrukcija čelika kao i korozijsku postojanost (uz minimalan dodatak kroma od 12 %). Samnjuje toplinsku vodljivost. Zbog svoje visoke cijene nikal se gotovo uvijek legira u kombinaciji s drugim legirajućim elementima.

Molibden (Mo) se dodaje kako bi nehrđajućim čelicima povisio otpornost na koroziju, osobito u kontaktu s kiselinama. Povećava prokaljivost i čvrstoću čelika. S obzirom da je molibden karbidotvorac utječe na sitnozrnatost čelika i otpornost na trošenje. U kombinaciji s kromom, molibden povećava otpornost čelika prema općoj i jamičastoj koroziji.

Mangan (Mn) se najčešće koristi kao dezoksidator i desulfurizator tijekom proizvodnje čelika. Proširuje područje austenite (gama-geni element) kod nehrđajućih čelika, tj. snižava temperaturu A_{c3} i A_{c1} u odnosu na ugljične čelike. Legiranjem s manganom povećava se prokaljivost čelika, a u nezakaljenim čelicima poboljšava se čvrstoća i žilavost. Dodatak svakih 1 % mangana može dovesti do povišenja granice razvlačenja konstrukcijskih čelika za oko 100 N/mm^2 .

Silicij (Si) se također koristi kao dezoksidator, te kao legirajući element povisuje čvrstoću, otpornost na trošenje, te granicu razvlačenja. Udio silicija ne prelazi 0,6 % [5, 17].

2.6.3. Utjecaj primjesa (nečistoća)

Fosfor (P) je nepoželjna primjesa u čeliku, te njegov maseni udio treba biti što je moguće niži (ispod 0,06 %). Fosfor u čeliku tijekom skrućivanja dovodi do pojave primarnih segregacija. Poznato je da je fosfor uzročnik krhkosti čelika. Krhkost čelika je izraženija čim je prisutan viši sadržaj ugljika, te što je viša temperatura austenitizacije. U iznimnim slučajevima neki čelici mogu imati povišen sadržaj fosfora radi poboljšanja rezljivosti. Također, ponekad se korozijski postojećim austenitnim čelicima može dodati određena količina fosfora (do 0,1 %) koji može povisiti granicu razvlačenja efektom precipitacije.

Kisik (O)- kod niskougljičnih čelika često je povišen maseni udio kisika što dovodi do pojave oksida željeza (FeO). Prisutnost oksida FeO, kao i sulfida FeS, dovodi do pojave "crvenog loma". Kisik povećava sklonost starenju čelika. Ovisno o raspodjeli i sadržaju kisik može utjecati i na smanjenje žilavosti čelika. Kisik se iz taline može ukloniti dezoksidacijom čelika pri čemu nastaje Al_2O_3 i SiO_2 .

Sumpor (S) je glavni element odgovoran za pojavu segregacija (sulfida) u čeliku. Sulfid željeza (FeS) uzrokuje pojavu “crvenog” i “bijelog loma”. Zbog toga se čelici s višim sadržajem sumpora ne mogu deformirati u toplom stanju. Sumpor se namjerno dodaje u slučaju čelika namijenjenih obradi odvajanjem čestica na automatima. Razlog dodavanja sumpora takvim čelicima je taj što on snižava trenje između obratka i alatne oštrice te omogućava lakše lomljenje strugotine.

Vodik (H) pripada skupini elemenata s najmanjim promjerom atoma pa je brzina difuzije vodika u željezu vrlo visoka. Štetnost vodika se očituje u tome što on snižava žilavost, a da pri tome ne raste čvrstoća i granica razvlačenja. Ukoliko proдре u čelik vodik dovodi do razugličenja površine čeličnog proizvoda, te razara stabilne karbide i metalnu vezu između kristalnih zrna. U tablici 5 su navedeni utjecaji pojedinih elemenata na svojstva čelika [5].

Tablica 5. Utjecaj pojedinih elemenata na svojstva čelika

Legirajući elementi	Mehaničke karakteristike									Formiranje karbida	Otpornost na habanje	Kovnost	Obradljivost	Prekrivanje kovanom	Pogodnost za nitiranje	Otpornost na koroziju	Osobine magnetičnosti				
	Tvrdoća	Čvrstoća	Granica tečenja	Širenje	Suženje	Energija udara	Elastičnost	Toplotna stabilnost	Brzina hlađenja								Histeresis	Permeabilnost	Koercivna sila	Zastali magnetizam	Wattverlust
Silicij	↑	↑	↑↑	↓	~	↓	↑↑↑	↑	↓	↓	↓↓↓	↓	↓	↓	↓	-	↓↓	↑↑	↓↓	-	↓↓
Mangan kod perlitnih čelika	↑	↑	↑	~	~	~	↑	~	↓	~	↓↓	↑	↓	~	~	-					
Mangan kod austenitnih čelika	↓↓↓	↑	↓	↑↑↑	~	-	-	-	↓↓	-	-	↓↓↓	↓↓↓	↓↓	-	-	nemagnetičan				
Krom	↑↑	↑↑	↑↑	↓	↓	↓	↑	↑	↓↓↓	↑↑	↑	↓	-	↓↓↓	↑↑	↑↑↑			↑	↑↑	
Nikal kod perlitnih čelika	↑	↑	↑	~	~	~	-	↑	↓↓	-	↓↓	↓	↓	↓	-	-			↑↑	↑↑	
Nikal kod austenitnih čelika	↓↓	↑	↓	↑↑↑	↑↑	↑↑↑	-	↑↑↑	↓↓	-	-	↓↓↓	↓↓↓	↓↓	-	↑↑	nemagnetičan				
Aluminij	-	-	-	-	↓	↓	-	-	-	-	-	↓↓	-	↓↓	↑↑↑	-			↑↑	↑↑	
Volfram	↑	↑	↑	↓	↓	~	-	↑↑↑	↓↓	↑↑	↑↑↑	↓↓	↓↓	↓↓	↑	-			↑↑↑	↑↑↑	
Vanadij	↑	↑	↑	~	~	↑	↑	↑↑	↓↓	↑↑↑	↑↑	↑	-	↓	↑	↑					
Kobalt	↑	↑	↑	↓	↓	↓	-	↑↑	↑↑	-	↑↑↑	↓	~	↓	-	-	↑↑	↑↑↑	↑↑↑		
Molibden	↑	↑	↑	↓	↓	↑	-	↑↑	↓↓	↑↑↑	↑↑	↓	↓	↑↑	↑↑	-			↑		
Bakar	↑	↑	↑↑	~	~	~	-	↑	-	-	-	↓↓↓	~	~	-	↑					
Sumpor	-	-	-	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	↓↓↓	↑↑↑	-	-	↓					
Fosfor	↑	↑	↑	↓	↓	↓↓↓	-	-	-	-	-	↓↓↓	↑↑	-	-	-					
↑ povećanje ↓ smanjenje ~ konstantno - nije karakteristično ili je nepoznato nekoliko strelica = pojačan efekt																					

3. KOROZIJSKA POSTOJANOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Nehrđajuće čelike karakterizira povišena korozijska postojanost u medijima kao što su: voda, vodene pare, vlažan zrak, itd. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika temelji se na efektu pasivacije površinskih slojeva čelika. Čelik je otporniji na korozijsko djelovanje što mu je širi interval potencijala pasivacije. Da bi čelik bio nehrđajući, nastoji ga se uvijek držati u pasivnom stanju. Pasivnost površine čelika podrazumijeva postojanje vrlo tankog zaštitnog sloja kromovog oksida (Cr_2O_3). Slika 6 prikazuje mehanizam samoobnavljanja pasivnog filma. Iako izuzetno tanak, približno ($0,0025 \mu\text{m}$) oku nevidljiv, taj samoobnavljajući "pasivni film" čvrsto prijanja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini [17, 18].



Slika 6. Mehanizam samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini [19]

Pasivno stanje koje jamči korozijsku otpornost, može se pod određenim uvjetima razoriti, što ima za posljedicu pojavu korozijskih procesa. Za nehrđajuće čelike najopasnija je lokalna depasivacija. Tada je čelik u aktivno-pasivnom stanju. Korozija je na aktivnom dijelu površine jako brza, čak i nekoliko puta brža od korozije ugljičnog čelika.

Lokalna korozija pojavljuje se mjestimice na površine te prodire prema unutrašnjosti presjeka. Osim površinskog prodiranja može doći i do razaranja iznutra što je posebno neugodno, jer nije vidljivo. Tako npr. napetosna i interkristalna korozija mogu izazvati vrlo iznenadna i neočekivana oštećenja.

Postoji osam osnovnih pojava oblika korozije [22]:

- opća korozija
- galvanska korozija
- korozija u procijepu
- jamičasta korozija (eng. pitting)
- interkristalna korozija

- selektivna korozija
- erozijska
- napetosna

Kod nehrđajućih ili korozijski postojanih čelika može se izdvojiti četiri karakteristična i najčešća pojava oblika korozije: korozija u procjepu, jamičasta, interkristalna i napetosna korozija.

3.1. Korozija u procjepu

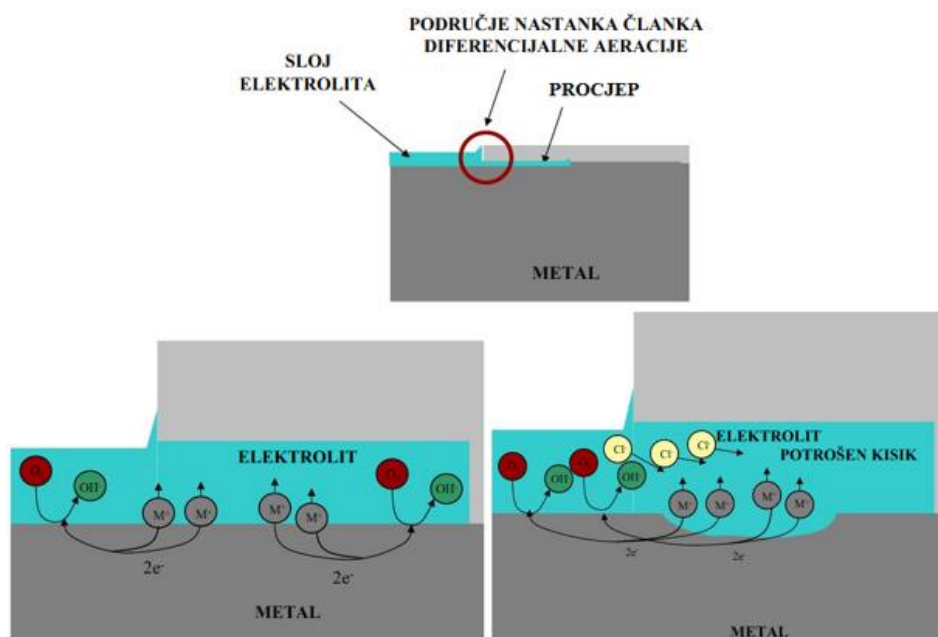
Korozija u procjepu (pukotinska korozija) je korozijski napad (na pasiviranim metalima) do kojeg dolazi jer je dio površine metala u zaštićenom ili ograničenom okolišu u usporedbi s ostatkom metala. Dio s kojim se metal nalazi u kontaktu može biti npr. matica, podložna pločica, izolacijska guma, naslaga blata, pijeska ili neke druge netopive čvrste tvari. Ako je pokrivni dio metalni (metal ili legura različit od metala konstrukcije) ili nemetalni ali vodljiv (npr. magnetit ili grafit) korozija u procjepu može biti potpomognuta galvanskim djelovanjem [20, 21]. Slika 7 prikazuje oštećenje uslijed korozije u procjepu.



Slika 7. Prikaz korozijskog oštećenja uslijed korozije u procjepu

3.1.1. Inicijacija

Korozija u procjepima obično započinje nastankom članka diferencijalne aeracije – zbog odvijanja korozije, kisik se potroši u malom volumenu elektrolita u procjepu, dok je na otvorenoj površini pritjecanje kisika neometano. U procjepu se narušava pasivnost i povećava koncentracija otopljenih metalnih kationa što privlači negativno nabijene Cl^- ione iz otopine (slika 8).



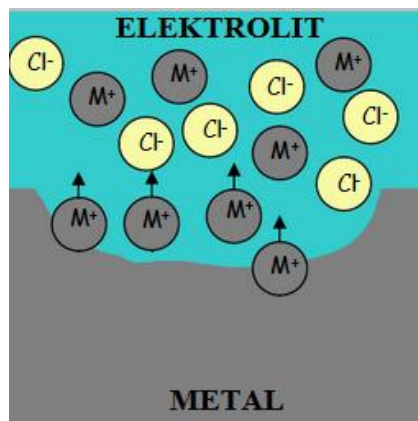
Slika 8. Prikaz inicijacije korozije u procjepu

3.1.2. Propagacija

Zbog velike koncentracije metalnih kationa i kloridnih aniona dolazi do reakcije:



Kao rezultat odvijanja gornje reakcije u procjepu se značajno snižava pH npr. može poprimiti vrijednosti od 1 do 4, dok je vanjski elektrolit neutralan – sniženje pH povećava brzinu otapanja metala. Velika koncentriranost otopine u procjepu uzrokuje još manju topivost kisika što potpomaže stanju deaeriranosti procjepa. Mehanizam propagacije korozije u procjepima je autokatalitički jer njegovo odvijanje stvara još povoljnije uvjete za nastavak procesa.



Slika 9. Prikaz procesa propagacije

3.2. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija (slika 10) nastaje zbog različite osjetljivosti granica zrna (kristalita) i samih zrna na korozijske medije. Tipičan primjer je austenitni nehrđajući čelik, na čijim se granicama zrna, pri zagrijavanju od 480-760 °C, izlučuju karbidi kroma. Zbog toga granice zrna postaju anoda, to jest otapaju se u elektrolitu. To se najčešće događa pri zavarivanju nehrđajućih čelika u zoni oko šava.



Slika 10. Prikaz oštećenja uslijed interkristalne korozije [23]

Kada se karbid kroma istaloži duž granica zrna u austenitnim nehrđajućim čelicima, onda se za ove legure kaže da su u stanju povišene osjetljivosti. Čelik AISI 304 je austenitni nehrđajući čelik sa 18 % Cr – 8 % Ni i oko 0,06 do 0,08 % ugljika. Ako se ova legura dugotrajno zagrijava u intervalu 500-800 °C, ona će preći u stanje povišene osjetljivosti i postat sklona interkristalnoj koroziji. Osim austenitnih nehrđajućih čelika interkristalnoj koroziji su podložni i feritni Cr-čelici, koje inače smatramo korozijski postojanim, dok martenzitni čelici nisu podložni ovoj vrsti korozije.

Ova vrsta korozije se širi u materijalu i opasna je jer smanjuje kohezijsku vezu između zrna što rezultira smanjenjem vlačne čvrstoće. Čvrstoća materijala je smanjena u relativno ranoj fazi što može dovesti do loma bez upozorenja. Glavni uzrok interkristalne korozije je prisutnost nečistoća ili legirajućih elemenata koji stvaraju galvanski spoj, a to se odvija po granicama zrna. Glavna podjela uzroka:

- nečistoće po granicama zrna
- velike količine legirajućih elemenata po granicama zrna
- manje količine legirajućih elemenata po granicama zrna.

Smanjenje sklonosti prema interkristalnoj koroziji postiže se sa:

- desenzibilizacijom toplinskom obradom (ugrijati na 1040 – 1175 °C u ovisnosti od legure, pri čemu se kromov karbid Cr_{23}C_6 otapa i naglo gasi u vodi)
- stabilizacijom dodatkom karbidotvoraca Ti (4 – 6 x %C), Nb (8 – 10 x %C), Ta (15 – 17 x %C) koji onemogućavaju spajanje ugljika s kromom te na taj način sprječavaju osiromašenje perifernih zona zrna.
- sprječavanjem izlučivanja karbida smanjivanjem sadržaja ugljika ispod 0,03 % (onemogućuje se senzibilizacija jer ne može doći do nastajanja Cr-karbida) i sadržaja dušika ispod 0,05 % (da se spriječi senzibilizacija intergranularnim izlučivanjem Cr-nitrida).

Interkristalna (intergranularna) korozija koja napreduje duž granica zrna (kristalita) u unutrašnjost materijala, a na površini je često nevidljiva. Ovom tipu korozije podložni su austenitni Cr-Ni i feritni Cr- čelici, koje inače smatramo korozijski postojanim, dok martenzitni čelici nisu podložni ovoj vrsti korozije [20, 22].

3.3 Napetosna korozija

Napetosna korozija (eng. SCC – Stress Corrosion Cracking) je selektivni oblik korozije koji nastaje u tehničkim materijalima zbog istodobnog djelovanja okoline, eksploatacije, mehaničkih naprezanja te korozijskih reakcija.



Slika 11. Čimbenici koji utječu na pojavu napetosne korozije

Napetosnu koroziju izazivaju vlačna naprezanja koja su češće unutarnja (zaostala) nego vanjska (nametnuta), a uglavnom su posljedica zaostalih naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja u okolini povišene temperature, tlaka i opasnih otopina koje sadrže halogenide, kloride alkalnih i zemnoalkalnih metala, sumporovodika i sl. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog naprezanja, a šire se interkristalno i transkristalno [2, 17, 25].

Iako se napetosna korozija najčešće veže uz nehrđajuće čelike, ovaj tip korozije javlja se i u drugim materijalima i njihovim legurama, ali i u tehničkim materijalima kao što su polimeri,

staklo, keramika itd. Korozijski procesi koji izazivaju napetosnu koroziju teško su uočljivi, a najčešće se javljaju tijekom eksploatacije. Rezultiraju velikim gubitkom mehaničke čvrstoće, kasnije i lomom, a sve to uz mali gubitak mase materijala. Za pojavu i nastanak napetosne korozije istodobno moraju biti ispunjena tri uvjeta (slika 11) [25]:

1. materijal sklon napetosnoj koroziji
2. agresivni medij koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozije
3. naprezanje.

Proces napetosne korozije možemo podijeliti u 4 glavne faze:

1. inkubacija
2. inicijacija pukotine
3. prodiranje (propagacija) pukotine
4. lom.

Napetosna korozija je relativno rijetka pojava (zbog uvjeta istovremenog djelovanja spomenutih faktora), ali štete koje nastaju njenim djelovanjem mogu biti velikih razmjera.

Napetosna korozija nehrđajućih Cr-Ni čelika je lokalni korozijski proces koji ni do danas u cijelosti nije obrađen i razjašnjen. Radi se o korozijskom fenomenu koji transkristalno ili interkristalno razara strukturu materijala i nerijetko iznenada dovodi postrojenja izvan upotrebe.

Na nastanak i razvoj napetosne korozije djeluje više čimbenika te ju je najčešće teško predvidjeti i otkriti prije njene završne faze – loma. Ovaj oblik selektivne korozije ujedno je i najčešći korozijski proces koji zahvaća ovu skupinu materijala. Napetosna korozija nehrđajućih čelika najčešće se javlja u opasnim elektrolitima koji sadrže Cl^- i OH^- (visoka pH vrijednost) ili H_2S . Naprezanja koja su uvjet za nastajanje ovog oblika korozije najčešće su zaostala naprezanja (unutarnja) koja su posljedica plastične deformacije materijala, zavarivanja ili nekih drugih tehnoloških procesa. S povećanjem koncentracije elektrolita, za pojavu napetosne korozije dovoljne su manje vrijednosti naprezanja. Osim već spomenutih utjecajnih faktora, za pojavu napetosne korozije nehrđajućih čelika važnu ulogu ima i temperatura. Ispod 55°C ovaj oblik korozije se ne pojavljuje. Transkristalni lom nastupa najčešće na temperaturama većim od 80°C , dok je na nižim temperatura češći slučaj interkristalnog loma [2, 17, 24]. Slika 12 prikazuje napetosnu koroziju čelika AISI 316.



Slika 12. Napetosna korozija AISI 316 čelika [25]

3.4 Jamičasta korozija

Jamičasta korozija (rupičasta korozija, eng. pitting) je korozija kod koje nastaju rupičasta oštećenja tj. šupljine koje se protežu od površine u metal. Rupičasta korozija uzrokovana je kada postoji velika katodna i mala anodna površina, zbog čega je jačina napada anode velika. Razlike u potencijalu mogu biti uzrokovane mehaničkom korozijom, tankom prevlakom oksida, kiselim džepovima vode, korozijom zbog soli, rupica ili pukotina, ulja, plinova i djelomične uronjenosti metala. To je vrlo opasan oblik korozije, čija se brzina općenito povećava sa porastom temperature.

Uvjeti uspostavljanja rupičaste korozije su:

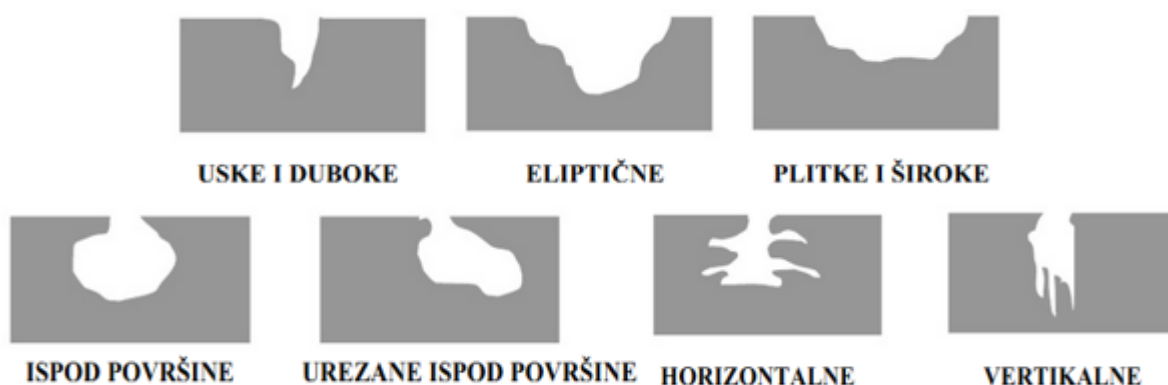
- postojanje oksidnog filma na površini metala - materijal je s termodinamičkog stajališta u pasivnom stanju
- prisutnost agresivnih iona u otopini - najuobičajenije vrste su Cl^- i SO_4^{2-} , a puno manjoj mjeri ioni Br^- , I^- i perkloratni ioni (ClO_4^-)
- potencijal mora prijeći kritičnu vrijednost E_{pit} - kritični pitting potencijal ili potencijal inicijacije rupičaste korozije
- vanjska ili unutrašnja pokretačka sila moraju biti prisutne.

Jamice (slika 13) koje nastaju na površini i obični skrivene slojem korozijskih produkata koji ne štite metal podloge od korozije. Zato jamičasta korozija obično ostaje neotkrivena sve dok ne dođe do perforacije stjenke.

Jamičasta korozija nehrđajućih legura koje sadrže različite udjele željeza, kroma, nikla i molibdena je od najvećeg praktičnog interesa. Npr. većina korozijskih oštećenja nehrđajućeg

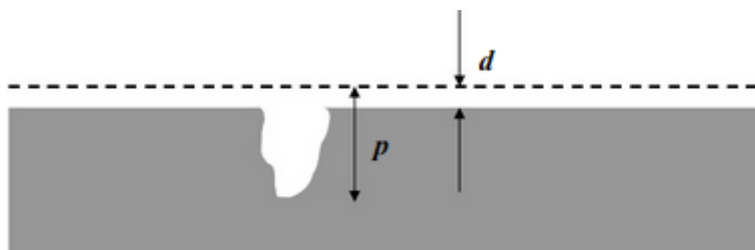
čelika nastaje u neutralnim do kiselim otopinama koje sadrže kloridne ione ili ione koji sadrže klor. Takvi su uvjeti od najveće važnosti u moru i procesnoj industriji.

Na željezu i aluminiju dolazi do jamičaste korozije u alkalnim otopinama, slično kao i kod nehrđajućeg čelika, ali u manje agresivnim uvjetima. U kiselim otopinama željezo i aluminij korodiraju pod uvjetima koji odgovaraju jednolikoj koroziji, a nehrđajući čelik podložan je jamičastoj koroziji.



Slika 13. Oblik jamica kod jamičaste korozije [26]

Parametri koji utječu na ocjenjivanje stanja površine jamičaste korozije su gustoća jamica, veličina jamica i dubina jamica. Gustoća jamica se dijeli na pet stupnjeva i označava od najblažeg do najgoreg stupnja sa A1-A5, veličina jamica sa B1 ($0,5 \text{ mm}^2$) do B5 ($24,5 \text{ mm}^2$). Ponekad se zbog ocjene jamičaste korozije u odnosu na jednoliku koroziju mjeri tzv. parametar jamičaste korozije p/d , gdje je “p” maksimalna dubina jamica, a “d” prosječna dubina jednolike korozije određena iz gubitka mase (slika 14). Faktor jamičaste korozije teži ka 1 kada je korozija skoro jednolika, a u ∞ kada gotovo da i nema jednolike korozije već se odvija samo jamičasta [26, 27].

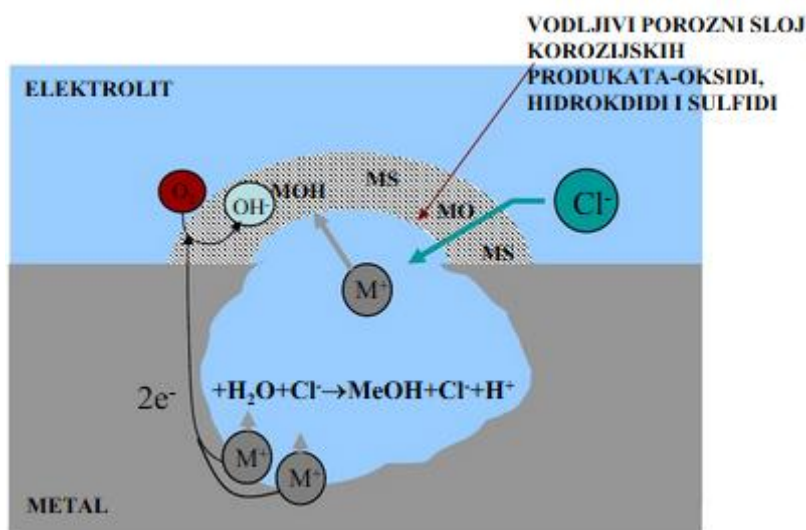


Slika 14. Prikaz maksimalne dubine jamica i prosječne dubine jednolike korozije

3.4.1 Mehanizam propagacije jamičaste korozije

Mehanizam propagacije (slika 15) jamičaste korozije identičan je onome korozije u procjepu. Zbog velike koncentracije metalnih kationa i kloridnih aniona dolazi do reakcije (1). Kao

rezultat, u jamici se značajno snižava pH. Velika koncentracija otopine u jamici uzrokuje još manju topivost kisika što potpomaže stanju deaeriranosti jamice prekrivene poroznom kapom korozijskih produkata. Mehanizam propagacije jamičaste korozije također je autokatalitički kao i kod korozije u procjepu, odnosno njegovo odvijanje stvara još povoljnije uvjete za nastavak procesa. Utjecaj sile teže direktna je posljedica autokatalitičke prirode jamičaste korozije. Budući da je gusta koncentrirana otopina unutar pukotine potrebna za njezinu kontinuiranu aktivnost, jamice su najstabilnije kada rastu u smjeru gravitacije. Također, jamice se najčešće formiraju na gornjim površinama uzorka jer se ioni klorida lakše zadržavaju pod ovim uvjetima [28].



Slika 15. Prikaz mehanizma propagacije jamičaste korozije [29]

3.4.2. Mjere zaštite od jamičaste korozije

Mjere zaštite od jamičaste korozije odnose se ili na smanjenje agresivnosti korozijskog okoliša ili povećanje otpornosti materijala.

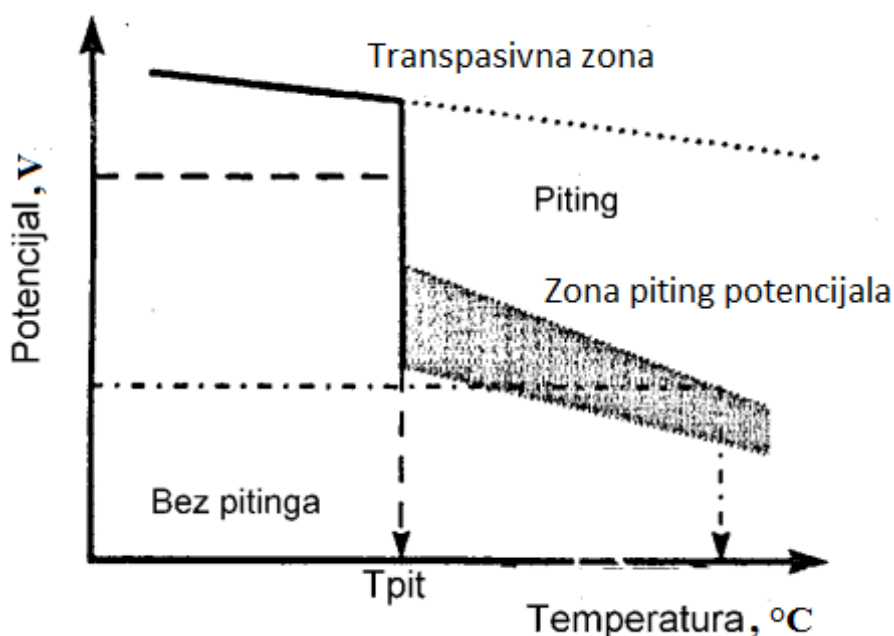
- Agresivnost korozijskog okoliša smanjuje se smanjenjem koncentracije klorida, kiselosti i temperature, pojedinačno ili zajedno.
- Pravilan jednoliki tok, otklanjanje područja u kojima elektrolit stagnira i povremeno čišćenje korozijskih produkata smanjit će učestalost jamičaste korozije.
- Moguće rješenje je upotreba inhibitora, ali se takav oblik zaštite treba provoditi pažljivo jer smanjena količina inhibitora u određenom dijelu opreme može dovesti do još manjeg broja dubljih jamica.
- Katodna zaštita može zaustaviti jamičastu koroziju u procjepima, u moru, ali obično nije primjenjiva u protočnim sustavim s agresivnim elektrolitom u kemijskoj procesnoj industriji.

- Povećanje udjela kroma, nikla, molibdena i dušika smanjuje podložnost jamičaste korozije, a prisutnost ugljika i sumpora drastično je povećava.
- Jamičasta korozija se može izbjeći odgovarajućim dizajnom konstrukcija (npr. zavarivanjem umjesto spanjanjem vijcima)

3.5 Utjecaj temperature na rupičastu koroziju

Sa povećanjem temperature raste sklonost nehrđajućih čelika nastanku rupica. U općem slučaju, vrijednost E_{pit} opada sa porastom temperature. Vrijednosti E_{pit} , izmjerene pri određenoj temperaturi, variraju zbog stohastičke prirode procesa nastanka rupica. Zato je bolje E_{pit} predstaviti kao područje potencijala.

Na slici 16 shematski je prikazano odvijanje rupičaste korozije na nehrđajućim čelicima u zavisnosti od temperature i potencijala [30].



Slika 16. Utjecaj temperature i potencijala na rupičastu koroziju [30]

Do nastanka stabilnih rupica na nehrđajućem čeliku neće doći ukoliko je temperatura niža od neke kritične vrijednosti koja se naziva kritična temperatura pitinga, T_{pit} . U tom području temperatura nehrđajući čelik se nalazi u pasivnom stanju, a do korozije može doći samo pri pomicanju potencijala do transpasivne zone. Pri dostizanju kritične T_{pit} nastaju pitovi, a vrijednost E_{pit} naglo opada za nekoliko stotina milivolti (slika 16), što znači da kritična T_{pit} ne ovisi o potencijalu (u slučaju nehrđajućih čelika zapaža se nagli pad vrijednosti E_{pit} (za približno 500 mV) u temperaturnom opsegu između 0 i 75 °C).

Iznad kritične T_{pit} moguć je nastanak rupica, u zavisnosti od potencijala. U području niskih potencijala ne nastaju rupice, dok u području visokih potencijala (ispod transpasivnog potencijala) rupice nastaju trenutno. U području potencijala između ove dvije zone (područje piting potencijala, slika 16) dolazi do nastanka rupica u zavisnosti od temperature i potencijala. Na osnovu vrijednosti kritične T_{pit} moguće je rangirati nehrđajuće čelike u pogledu njihove otpornosti prema rupičastoj koroziji.

Kritična T_{pit} se obično određuje u koncentriranim otopinama klorida. Na vrijednost kritične T_{pit} može utjecati prisustvo drugih aniona u tim otopinama. Za razliku od piting potencijala, koji se određuje kao područje potencijala, kritična T_{pit} se može znatno preciznije odrediti (sa točnošću od 1 do 2 °C) [30].

4. ISPITIVANJA RUPIPČASTE KOROZIJE

Rupičasta korozija je jedan od lokalnih tipova korozije metala, koji se ne može ispitivati primjenom metoda koje se koriste za ispitivanje opće korozije. Razvijene su posebne ubrzane metode za ocjenu otpornosti prema rupičastoj koroziji metala i legura sa pasivnim filmom. Ove metode mogu biti [30]:

- neelektrokemijske
- elektrokemijske

4.1. Neelektrokemijska ispitivanja

Tokom ispitivanja piting korozije oksidacijsko-redukcijski potencijal otopine za ispitivanje mora biti pozitivniji od vrijednosti E_{pit} . Željezov klorid (FeCl_3) se široko koristi za ispitivanje rupičaste korozije nehrđajućih čelika, jer je njegov oksidacijsko-redukcijski potencijal pozitivniji od E_{pit} . Standard ASTM G 48 obuhvaća postupke za određivanje otpornosti prema pitingu i koroziji u procijepu u otopini željezovog klorida [30].

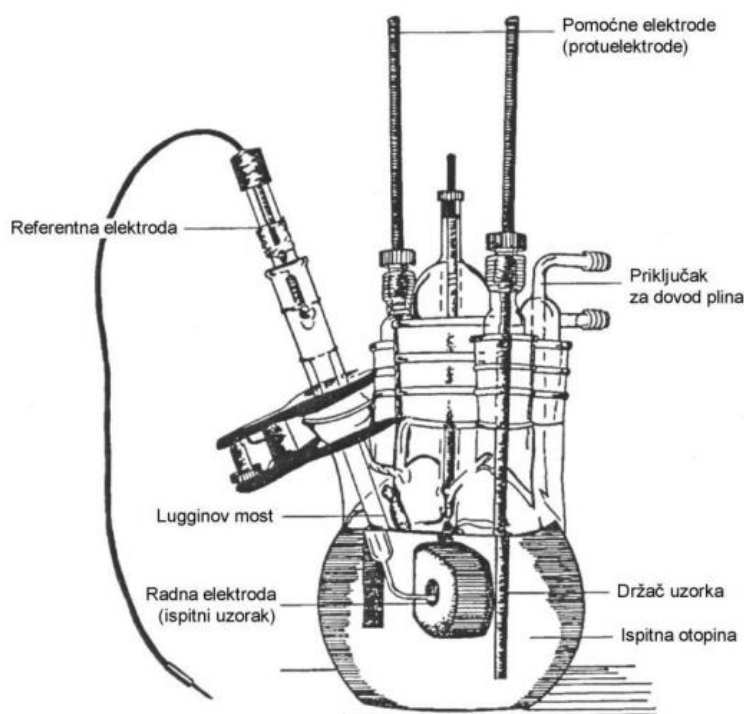
4.2. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. direct current technics) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. alternating current technics) [33].

4.2.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u pojedinom mediju [34].

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl , Cu/CuSO_4 ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.). Elektrode se spajaju na potenciostat (elektronički uređaj s pomoću kojeg se kontrolira električni napon) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Ukoliko se potencijal programirano mijenja određenom brzinom, tada je riječ o potenciodinamičkoj polarizaciji na kojoj se osniva više metoda za određivanje brzine korozije (Tafelova ekstrapolacija, određivanje polarizacijskog otpora i dr.). Slika 17 prikazuje raspored elektroda pri elektrokemijskom ispitivanju.



Slika 17. Raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [36]

Upotrebom elektrokemijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sustava, što za posljedicu ima promjenu stanja površine elektrode i njene okoline. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti, a u kojima su primjenom DC - tehnika moguće ozbiljnije pogreške kod kontrole potencijala [35].

4.2.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler - Volmerovoj jednadžbi (2), koja je temeljna jednadžba elektrokemijske kinetike i njome se opisuje ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se zbivaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (2)$$

gdje je:

j – gustoća struje, A/cm²

j_0 – gustoća struje izmjene, A/cm²

F – Faradayeva konstanta, F= 9,648·10⁴ C mol⁻¹J K⁻¹ mol⁻¹

R – opća plinska konstanta, R= 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

η – prenapon, $\eta = E - E^0$ mV

T – termodinamička temperatura, K

z – broj elektrona

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Povećanjem anodnog prenapona usporava se reakcija redukcije, a ubrzava reakcija oksidacije.

Kad je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler-Volmerova jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (3)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2,303 RT}{zF (1 - \alpha)} \log j_0 + \frac{2,303 RT}{zF (1 - \alpha)} \log j \quad (4)$$

i može se pisati u sljedećem obliku:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (5)$$

gdje su:

$$a_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log j_0 \quad (6) \quad a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_0 \quad (7)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{(1 - \alpha)zF} \quad (8) \quad b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (9)$$

a_a – odsječak na osi y anodnog pravca

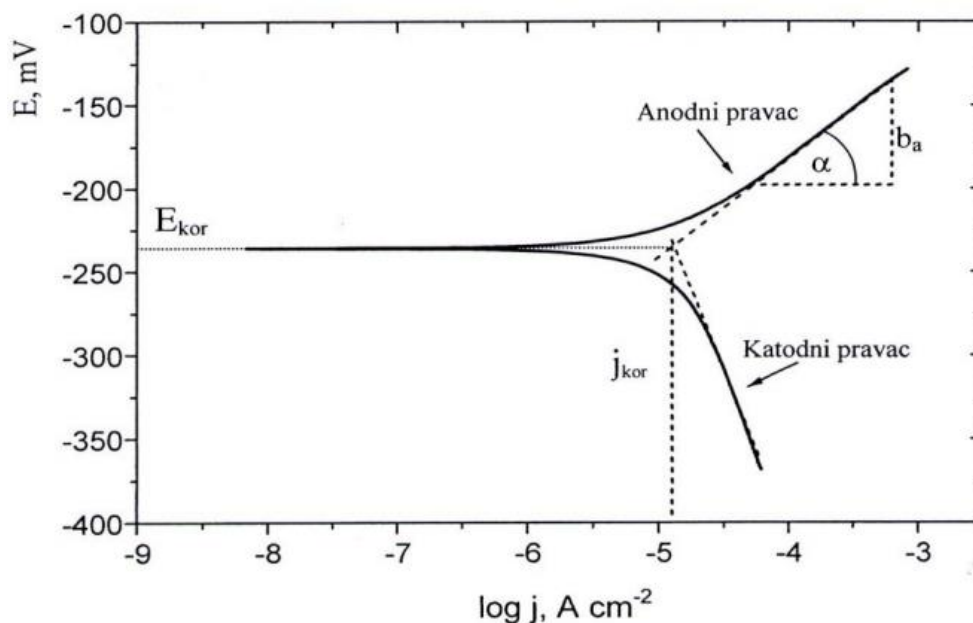
a_k – odsječak na osi y katodnog pravca

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca

b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca

Analogan izraz dobiva se i u slučaju visokog katodnog prenapona. Dobivene jednadžbe nazivaju se jednadžbe anodnog i katodnog Tafelovog pravca.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala u odnosu na korozijski potencijal ($E = E_{kor} \pm 250 \text{ mV}$) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapolacijom anodnih i katodnih Tafelovih pravaca u njihovu sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} , kao što je prikazano na slici 18.



Slika 18. Metoda Tafelove ekstrapolacije

4.2.1.2. Određivanje korozijskog potencijala

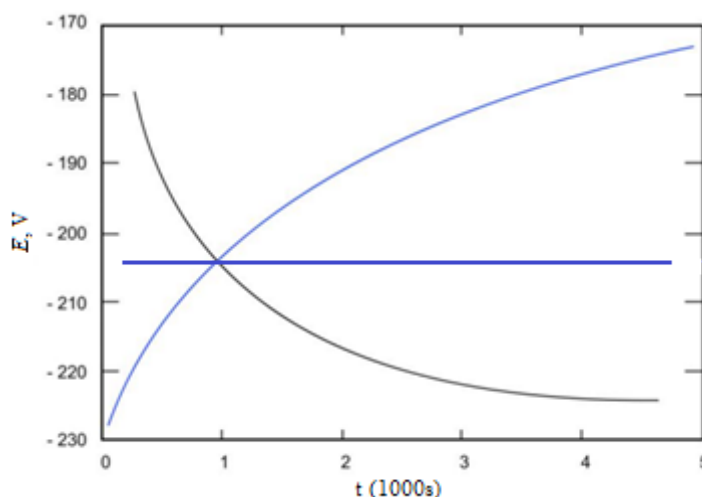
Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Krivulje u dijagramu $E-t$ mogu izgledati kao na slici 19, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje [35].

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$). Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

- pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini),

- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziju),
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije.

Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom [36].



Slika 19. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [35]

4.2.1.3. Metoda linearne polarizacije

Uzorci se ispituju metodom linearne polarizacije kako bi se pratile vrijednosti polarizacijskih otpora. Ova metoda je nedestruktivna, što znači da formirani zaštitni sloj nije oštećen tokom mjerenja.

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji (R_p) definira se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto [33].

Prema F. Mansfeldu je odnos struje i potencijala u blizini korozijskog potencijala linearan, a polarizacijski otpor (R_p) se određuje iz nagiba pravca prema jednadžbi (10) [35]:

$$R_p = \frac{S \Delta E}{\Delta I} \quad (10)$$

gdje je:

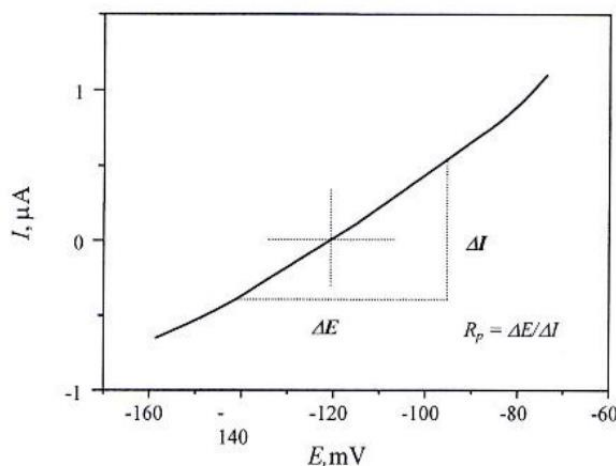
R_p – polarizacijski otpor, $k\Omega \text{ cm}^2$

S – površina radne elektrode, cm^2

E – potencijal, mV

I – jakost struje, A

Na slici 20 prikazan je postupak određivanja polarizacijskog otpora u potencijalu u blizini korozijskog potencijala.



Slika 20. Određivanja polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu [35]

Iz slike je vidljivo da se polarizacijski otpor određuje prema potencijalu otvorenoga strujnoga kruga (E_{ok}) u području polarizacije ± 20 mV, zbog čega ova metoda također spada u nedestruktivne metode i omogućuje mjerenja polarizacijskog otpora uzoraka u vremenu. Veće vrijednosti polarizacijskog otpora upućuju na veću otpornost materijala u mediju u kojem se nalazi.

Na temelju Wagner – Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala [35]:

$$I = I_{kor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2,303(E - E_{kor})}{b_k} \right] \right\} \quad (11)$$

gdje je:

I_{kor} – jakost korozijske struje, A

E_{kor} – korozijski potencijal, mV

b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca, mV dek⁻¹

M. Stern i A. L. Geary su postavili jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora [35]:

$$I_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (12)$$

Konstanta B iz prethodnog izraza može se izračunati prema jednadžbi:

$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (13)$$

4.2.1.4. Metoda cikličke polarizacije

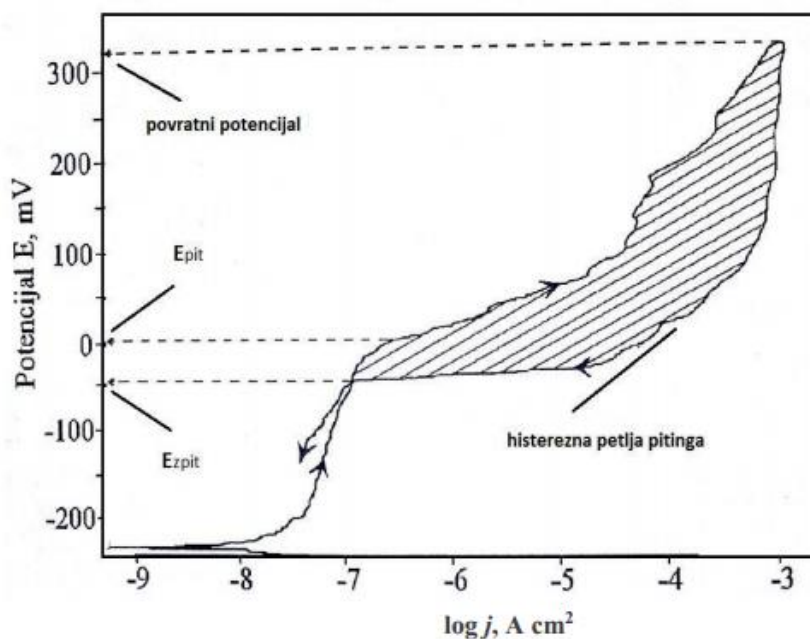
Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga u primjenjenoj korozivnoj sredini. Ovom metodom se mogu i uspoređivati i efekti zaštite metala od korozije, na primjer, inhibitorima. Eksperimentalno, metoda se izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično, 1 mA/cm^2), a zatim se prekidajući eksperiment, potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobija kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protiče između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode.

Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga E_{pit} (ukoliko do pojave pitinga dolazi), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava pitinga evidentna, nastaje histerezo odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histerezo petlju. Potencijal pri kojem se histerezo petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije ili, kako se još zove, zaštitni potencijal za piting koroziju, E_{zpit} . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći piting koroziji u primjenjenoj sredini.

Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pitinga i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primjenjenom elektrolitu ka nastajanju piting korozije je mala. Ako je zaštitni potencijal (E_{zpit}), pozitivniji od potencijala pitinga (E_{pit}), tendencija ka pitu ne postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pitinga, u primjenjenom elektrolitu će doći do pojave pitinga na ispitivanom uzorku. U ovom slučaju, grubo se može procijeniti da veće histerezo odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje veću sklonost ka piting koroziji uzorka u datom elektrolitu.

Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti ka piting koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Na primjer, poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni piting koroziji, istu sklonost pokazuju i prema koroziji u procjepu. Pri potencijalima koji se nalaze između potencijala pitinga i potencijala repasivacije, piting korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ukoliko je počela), ali novi pitovi neće nastajati. Ovo je značajan zaključak koji ukazuje da metalni

materijali skloni piting koroziji moraju prije upotrebe u agresivnoj korozivnoj sredini biti pažljivo mehanički obrađene površine, tj. na njihovoj površini ne smije biti oštećenja, ogrebotina i rupica, jer bi ta mjesta bila potencijalne lokacije za razvitak piting korozije, odnosno korozije u procjepu. Na slici 21 prikazan je izgled eksperimentalno određenog dijagrama cikličke polarizacije, za uzorak metala sklonog pitingu [36].

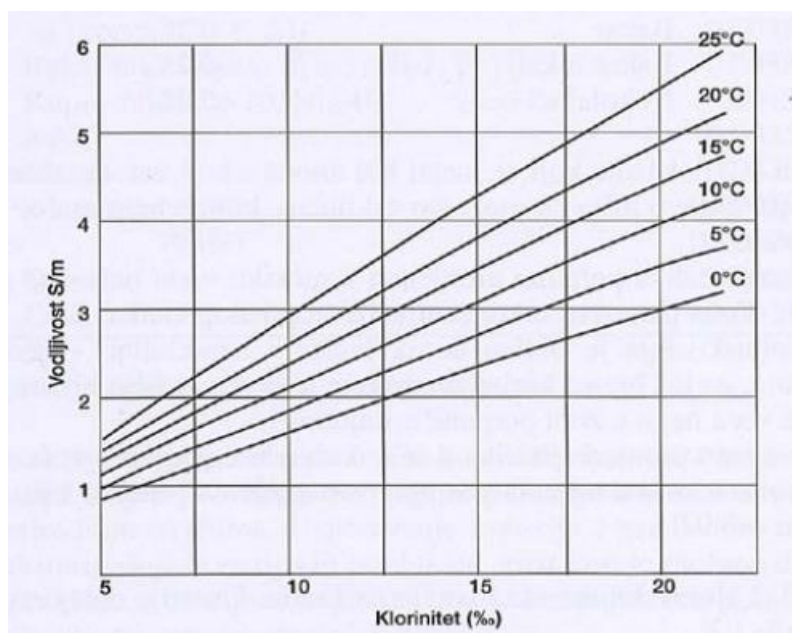


Slika 21. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu

5. KOROZIJA U MORSKOJ VODI

Morska voda je jedan od najagresivnijih medija u prirodi, a pokriva preko dvije trećine zemljine površine. Osim što se u moru ili uz more nalaze brojne konstrukcije u sklopu različitih industrijskih postrojenja, morska voda ima veliku ulogu u procesima, kao što je primjerice desalinizacija, pri čemu u oba slučaja direktno utječe na ponašanje materijala koji su joj izloženi. Nehrdajući čelik je jedna od rijetkih legura koje pokazuju djelomično dobru otpornost na proces korozije u morskoj vodi, no kako bi se navedenom materijalu produžio životni vijek, potrebno je provesti adekvatnu zaštitu od korozije.

Za koroziju u morskoj vodi je vrlo važna veličina električna vodljivost spomenutog elektrolita, koja ovisi o koncentraciji klorida i temperature [38]. Na slici 22 prikazan je odnos između električne vodljivosti i koncentracije klorida pri raznim temperaturama, a može se zaključiti kako vodljivost raste s porastom temperature i kloriniteta.



Slika 22. Ovisnost vodljivosti o koncentraciji klorida u morskoj vodi pri raznim temperaturama [38]

Otopljeni kisik je također vrlo važan faktor za koroziju metala uronjenog u morsku vodu. Pri uobičajenom salinitetu (35 ‰) u ravnoteži s atmosferskim zrakom morska voda sadrži količine otopljenog kisika prikazan u tablici 6.

Tablica 6. Ovisnost količine otopljenog kisika o temperaturi morske vode, pri uobičajenom salinitetu (35‰) i u ravnoteži s atmosferskim zrakom [38]

Temperatura (°C)	-2	0	5	10	15	20
Otopljeni kisik (mL/L)	8,25	8,08	7,16	6,44	5,86	5,38

Važan faktor za brzinu korozije je i električni potencijal metala u morskoj vodi. Ovo je naročito važno onda kad su dva ili više metala međusobno spojeni u istom sustavu. Potencijal većine metala uronjenih u morsku vodu nije konstantan i ovisi o sadržaju kisika, brzini vode, temperaturi te o metalurškim osobinama metala [38].

6. ISPITIVANI MATERIJALI

X5 CrNi 18-10 (W.Nr. 1.4301, AISI 304) je austenitni nehrđajući čelik dobre korozivne otpornosti te se lako deformira i obrađuje. Primjena mu je vrlo široka zbog njegove dobre interkristalne korozivne otpornosti, vrlo dobre hladne deformabilnosti, dobre sposobnosti dubokog vučenja te dobrog zavarivanja.

Otpornost na koroziju:

Stvaranjem kromovih karbida i s tim u vezi stvaranje područja osiromašenog kromom ovaj čelik čini podložnim interkristalnoj koroziji koja može nastati nakon zavarivanja ili obrade pri visokim temperaturama. Otporan je na koroziju u svim sredinama koji imaju niske koncentracije klorida i soli. Nije ga preporučeno koristiti u područjima gdje može doći u kontakt sa morskom vodom.

Primjena: autoindustrija, građevinarstvo, prehrambena industrija, petrokemijska industrija, kemijska industrija itd.

X2 CrNiMo 17-12-2 (W.Nr. 1.4404, AISI 316L) je austenitni krom-nikal (Cr-Ni) čelik, legiran s molibdenom (Mo) koji povećava otpornost na koroziju.

Otpornost na koroziju:

Velika otpornost na koroziju u prirodnim vodama, na atmosferi te u područjima gdje je koncentracija klorida niska do umjerena. Nizak sadržaj ugljika osigurava otpornost prema interkristalnoj koroziji, jer se bez ugljika (maksimalno 0,03 %) ne mogu stvarati kromovi karbidi. Također kao i čelik AISI 304 nije otporan na morsku vodu.

Primjena: autoindustrija, građevinarstvo, prehrambena industrija, farmaceutska industrija, zrakoplovstvo itd.

7. EKPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su elektrokemijska ispitivanja nehrđajućih čelika oznaka AISI 316L i AISI 304 u umjetnoj morskoj vodi (3,5 % NaCl) pri temperaturama $(15\pm 2)^\circ\text{C}$, $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ te pri temperaturi $(30\pm 2)^\circ\text{C}$. Metodom kvazi – potenciostatske polarizacije, odnosno metodom Tafelove ekstrapolacije određena je brzina korozije v_{kor} , snimanjem $E-t$ dijagrama određen je korozijski potencijal E_{kor} , dok je snimanjem polarizacijskih krivulja određena otpornost materijala R_p . Metodom cikličke polarizacije određeno je područje pasivacije te piting potencijal E_{pit} i zaštitni potencijal E_{zpit} ispitivanih čelika.

Provedeno je i neelektrokemijsko ispitivanje sukladno normi ASTM G 48. Čelici AISI 304 i AISI 316L su međusobno uspoređeni prije i nakon što su bili izloženi 10 %-tnoj otopini željezovog(III)klorida u trajanju od 24 sata na temperaturi od 50°C , te 72 sata na sobnoj temperature. Gubitak mase određen je gravimetrijski. Mase uzoraka prije i nakon ispitivanja su dane u tablici 14.

7.1. Određivanje kemijskog sastava uzoraka

Prije početka ispitivanja određen je kemijski sastav analiziranih materijala. Kvantitativna kemijska analiza uzoraka AISI 304 i AISI 316L provedena je nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF) na uređaju XRF- Olympus, proizvođač: Innov-X Systems, Inc., USA, model: DS 2000-C, serijski broj: 50149. u Laboratoriju za zaštitu materijala FSB-a. Rezultati ispitivanja dani su u tablici 7. Na temelju kemijske analize analizirani materijali odgovaraju deklariranoj kvaliteti AISI 304 (X5 CrNi 18-10, W.Nr. 1.4301) odnosno AISI 316L (X2 CrNiMo 17-12-2, W.Nr. 1.4404).

Tablica 7. Udio kemijskih elemenata ispitanih materijala

Uzorak	Cr, %	Ni, %	Mo, %	Cu, %	Mn, %	Si, %
AISI 304	18,24	7,77	0,14	0,37	1,15	0,39
AISI 316L	17	9,6	1,91	0,47	1,63	2,92

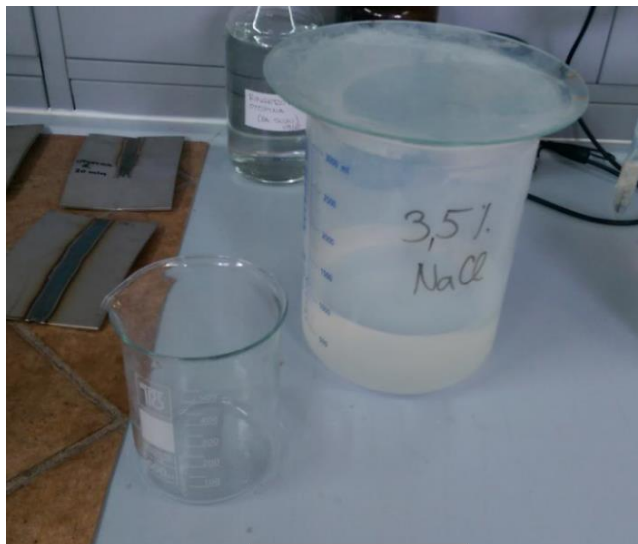
7.2. Priprema uzoraka za elektrokemijska DC ispitivanja

Uzorci za ispitivanje pripremljeni su na dimenziju Φ 16 mm što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 cm^2 .

Svi uzorci su brušeni brusnim papirima, postepeno sa različitom granulacijom te završnom granulacijom 600, kako bi se dobila što čišća površina, što omogućuje brže i kvalitetnije

ispitivanje. Postupak brušenja (Slika 24) je ponovljen nakon svakog ispitivanja. Također, je proveden postupak odmašćivanja (Slika 24), odnosno uzorci su oprani sa destiliranom vodom i etanolom prije i nakon ispitivanja.

Elektrolit (Slika 23) u kojem su ispitivanja bila provedna je umjetna morska voda (3,5 % NaCl).



Slika 23. Priprema elektrolita (umjetna morska voda)



Slika 24. Prikaz brušenja uzorka (lijevo) i odmašćivanja (desno)

7.3. Elektrokemijsko DC ispitivanje

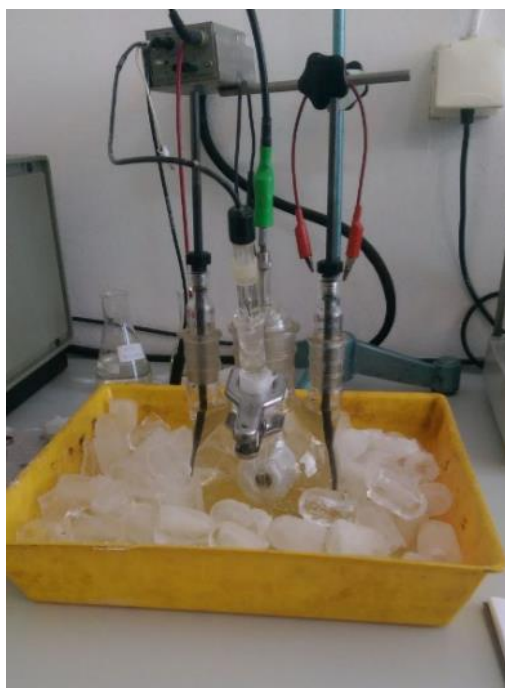
Elektrokemijska korozijska DC ispitivanja provedena su na uređaju Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz primjenu programa SoftCorr III, u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na slici 25 prikazana je oprema za elektrokemijsko DC ispitivanja koja obuhvaća Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E, troelektrodnju elektrokemijsku ćeliju (referentna, radna i protuelektroda) i računalo (program SoftCorr III).



Slika 25. Prikaz opreme za elektrokemijsko DC ispitivanje (lijevo) i troelektrodne elektrokemijske ćelije (desno)

Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) poznatog potencijala $+0,242\text{ V}$ prema standardnoj vodikovoj elektrodi. Određeni su parametri: korozijski potencijal (E_{kor}), brzina korozije (v_{kor}), polarizacijski otpor (R_p), piting potencijal (E_{pit}) te zaštitni potencijal (E_{zpit}).

Kako bi se ustanovila korozijska postojanost ispitnih uzoraka pri nižim odnosno višim temperaturama, ispitivanje je provedeno u rasponu od $15\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$, točnije pri temperaturama $(15\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$, $(23\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $(30\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elektrokemijska ćelija se hladila u ledu kako bi se spustila temperatura na $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura se konstantno kontrolirala i po potrebi regulirala kako bi rezultati bili što točniji. Na slici 26 je prikaz process hlađenja elektrokemijske ćelije. Temperatura elektrolita od $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ je postignuta pomoću laboratorijskog kuhala uz konstantno miješanje otopine, kako bi temperatura unutar ćelije bila ravnomjerna, čime bi se postigli bolji rezultati.



Slika 26. Prikaz procesa hlađenja elektrokemijske ćelije

7.3.1. Određivanje korozijskog potencijala E_{kor} prema vremenu

Određivanje korozijskog ili ravnotežnog potencijala provedeno je u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu u vremenu od 16 min. Kao korozijski potencijal uzeta je konačna vrijednost. Korozijski potencijal se naziva još i potencijalom otvorenog strujnog kruga E_{ok} , jer je za vrijeme mjerenja strujni krug otvoren. Rezultati elektrokemijskog potencijala za oba uzorka su dani u tablici 8.

Iz rezultata ispitivanja možemo zaključiti da se porastom temperature kod čelika AISI 304 korozijski potencijal mijenja od pozitivnijih vrijednosti prema negativnijim dok je kod čelika AISI 316L obrnuto, odnosno to znači da će čelik AISI 316L imati tendenciju stvaranja zaštitnog pasivnog filma.

Tablica 8. Elektrokemijski potencijal uzoraka, E_{kor} [mV]

Temperatura\Uzorak	AISI 304	AISI 316L
15±2 °C	-163	-200
23±2 °C	-179	-187
30±2 °C	-258	-169

7.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora R_p metodom linearne polarizacije

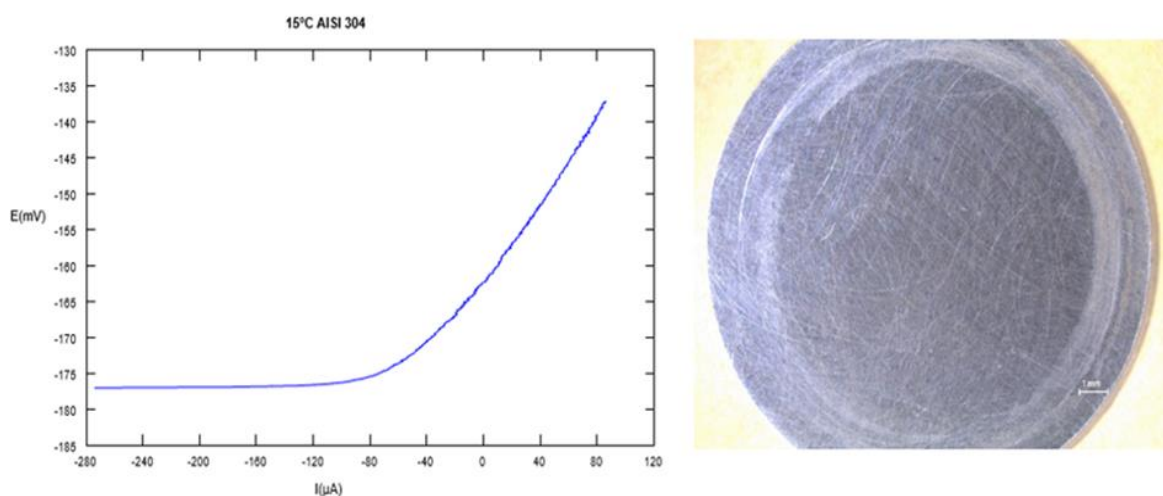
U 3,5%-tnoj otopini NaCl pri temperaturama $(15 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ i $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ proveden je postupak linearne polarizacije, odnosno polarizacija ± 20 mV u odnosu na korozijski potencijal E_{kor} . Rezultati polarizacijskog otpora za oba uzorka su dani u tablici 9.

Tablica 9. Polarizacijski otpor uzoraka, R_p [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]

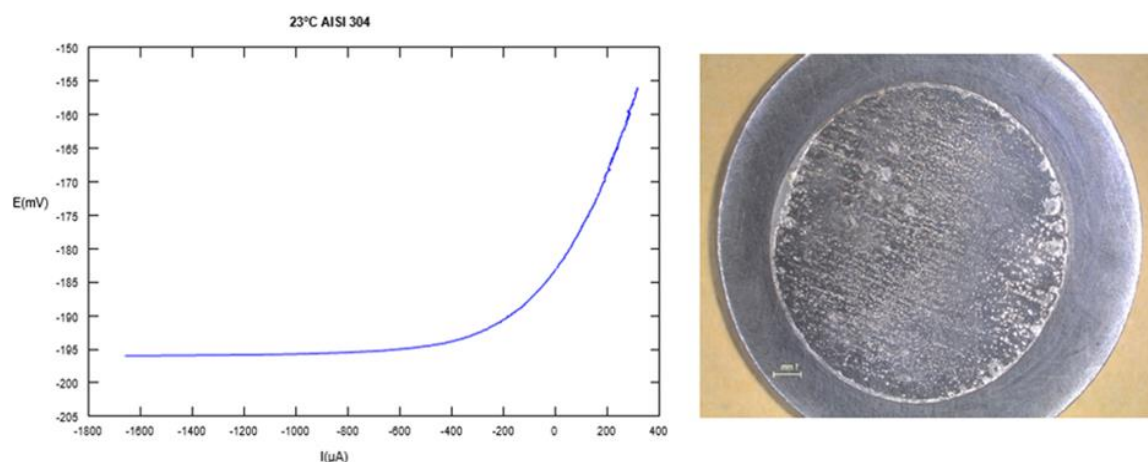
Temperatura\Uzorak	AISI 304	AISI 316L
$15 \pm 2^\circ\text{C}$	71,51	75,20
$23 \pm 2^\circ\text{C}$	68,51	67,31
$30 \pm 2^\circ\text{C}$	30,68	9,58

Dijagram linearne polarizacije dobivenih ispitivanje i izgled površine uzorka nakon ispitivanja su prikazani na slikama 27, 28 i 29 za čelik AISI 304, te 30, 31, 32 za čelik AISI 316L.

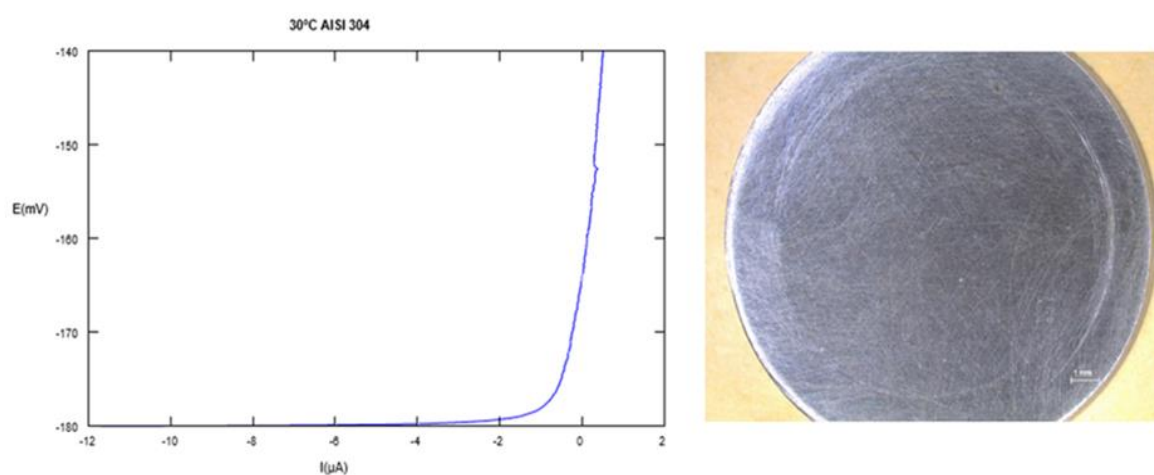
Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da kod oba uzorka polarizacijski otpor pada porastom temperature.



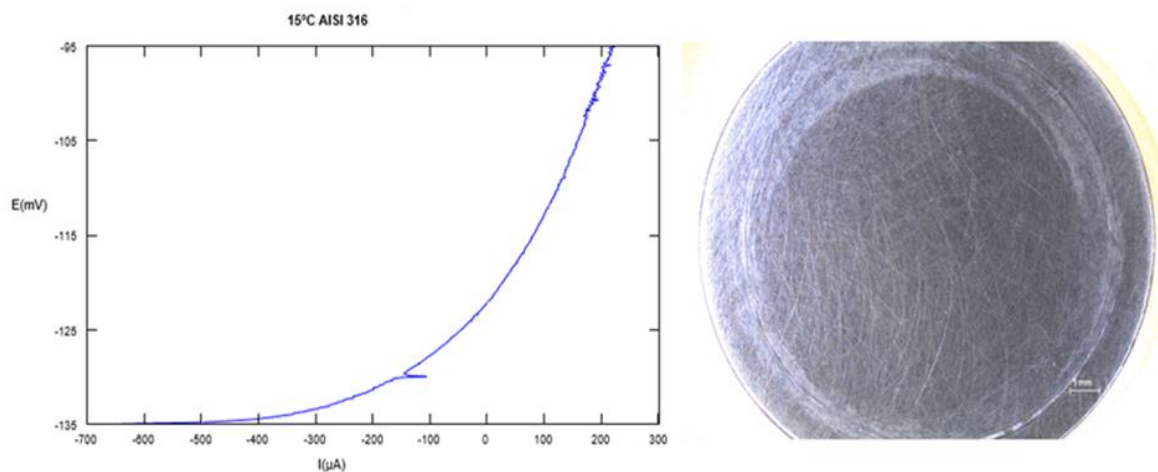
Slika 27. Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri $15 \pm 2^\circ\text{C}$



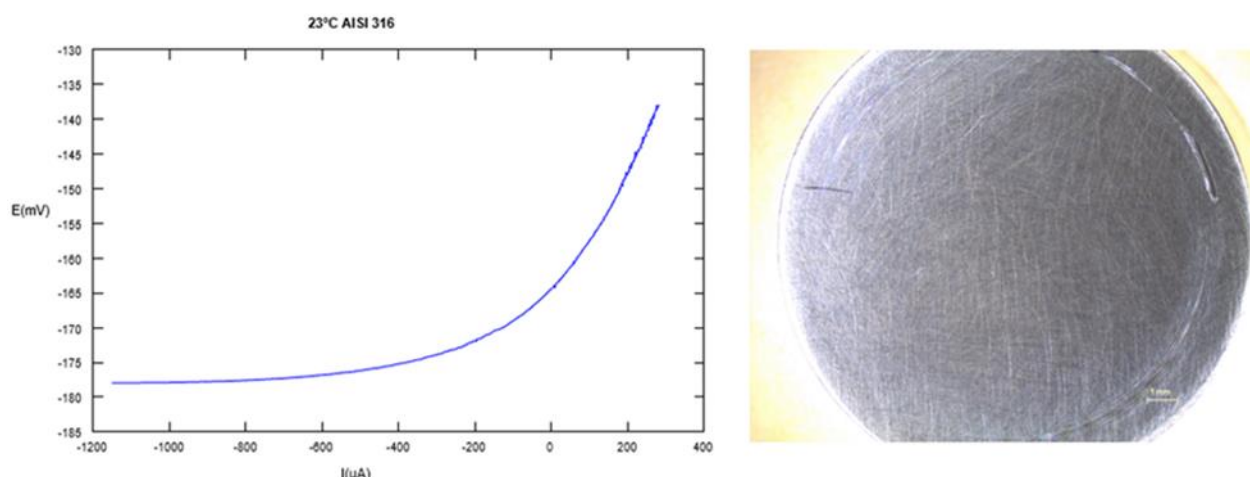
Slika 28. Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 23 ± 2 °C



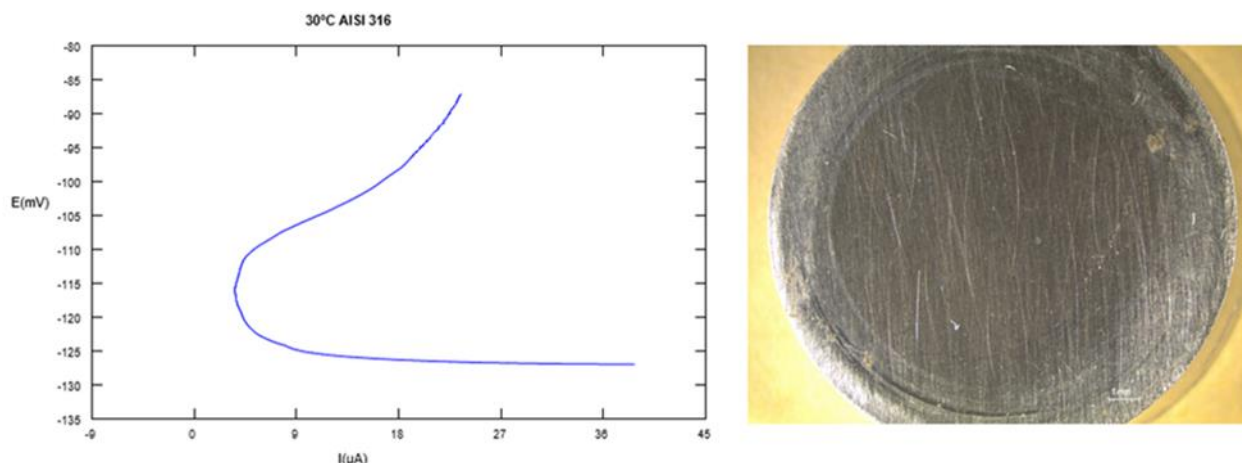
Slika 29. Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 30 ± 2 °C



Slika 30. Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 15 ± 2 °C



Slika 31. Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 23 ± 2 °C



Slika 32. Dijagram linearne polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 30 ± 2 °C

7.3.3. Određivanje brzine korozije v_{kor} metodom Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije je provedena kako bi se ustanovila brzina korozija ispitinih uzoraka AISI 304 i AISI 316L. Ispitivanje je provedeno u 3,5%-tnoj otopini NaCl pri temperaturama (15 ± 2) °C, (23 ± 2) °C i (30 ± 2) °C. Osim brzine korozije v_{kor} određeni su slijedeći parametri: gustoća korozijske struje j_{kor} , nagib anodnog a_a i nagib katodnog Tafelovog pravca b_k . Rezultati ispitivanja su dani u tablicama 10 i 11. Na slikama 33, 34 i 35 su prikazani dijagrami Tafelove ekstrapolacije za oba uzorka na ispitinim temperaturama.

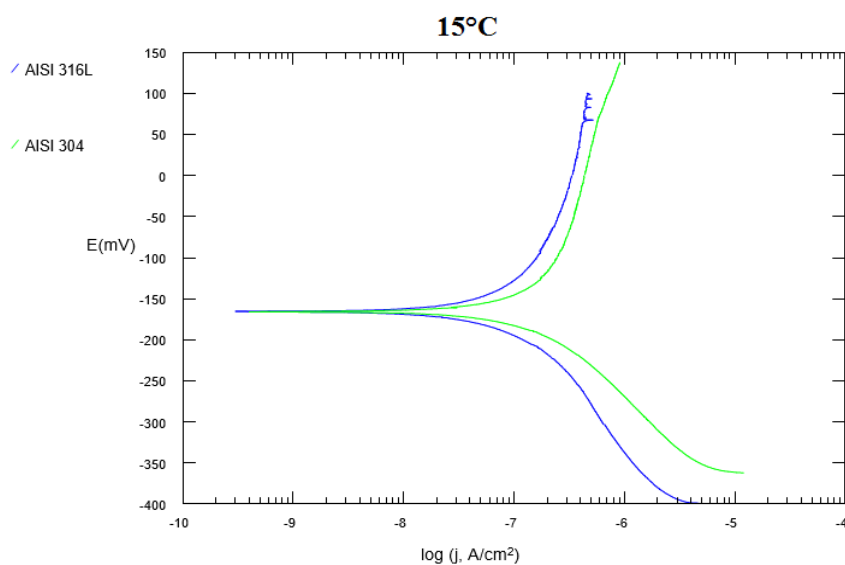
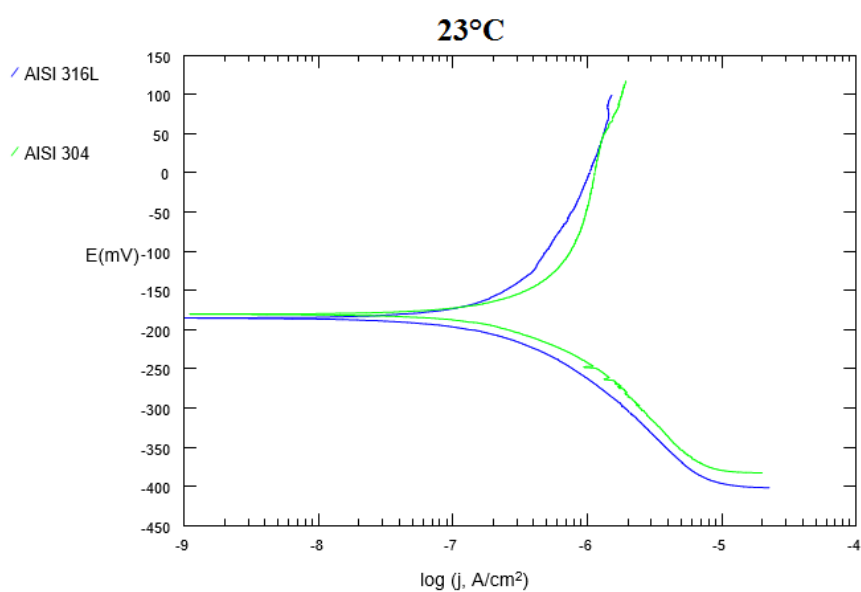
Tablica 10. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije, AISI 304

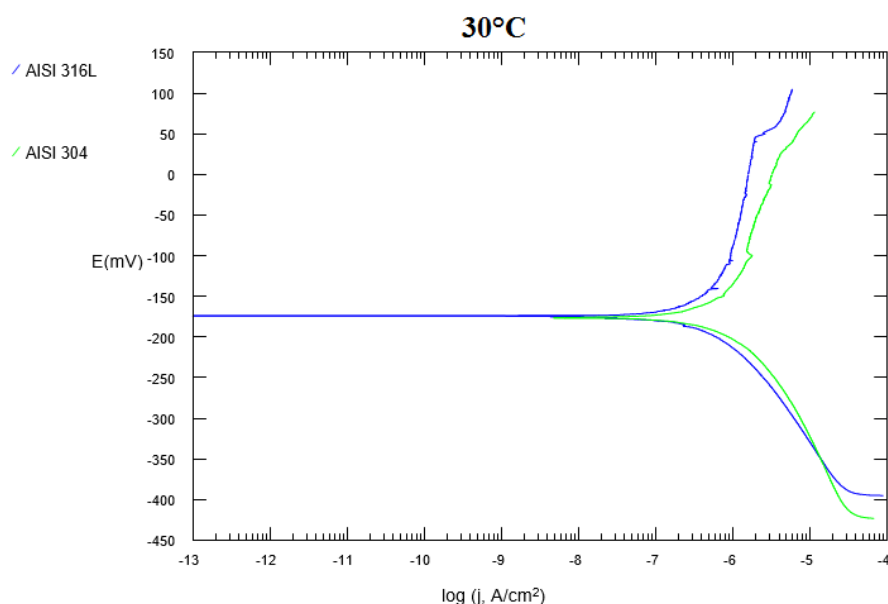
T [°C]	v_{kor} [mm/god]	j_{kor} [nA/cm ²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]
15±2	0,0008	309,8	$878,2 \times 10^{-3}$	$168,1 \times 10^{-3}$
23±2	0,0015	1411	8,279	$271,1 \times 10^{-3}$
30±2	0,0022	2421	1,476	$211,8 \times 10^{-3}$

Tablica 11. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije, AISI 316L

T [°C]	v_{kor} [mm/god]	j_{kor} [nA/cm²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]
15±2	0,0004	310,3	1,326	290x10 ⁻³
23±2	0,0010	459,1	511x10 ⁻³	172,6x10 ⁻³
30±2	0,0016	1073	902x10 ⁻³	153,3x10 ⁻³

Iz rezultata ispitivanja možemo zaključiti da kod oba uzorka porastom temeperature raste i brzina korozije, koja je nešto izraženija kod čelika AISI 304.

**Slika 33. Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri temperaturi 15 °C****Slika 34. Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri temperaturi 23 °C**



Slika 35. Polarizacijske krivulje ispitanih uzoraka pri temperaturi 30 °C

7.3.4. Određivanje piting potencijala E_{pit} i zaštitnog potencijala E_{zpit} metodom cikličke polarizacije

Metoda cikličke polarizacije se provodi kako bi se odredila tendencija materijal prema nastanku pitinga u primjejenoj korozivnoj sredini. Ispitivanje je provedeno u 3,5%-tnoj otopini NaCl pri temperaturama $(15 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ i $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$. Ispitivanjem su dobiveni slijedeći parametri: piting potencijal E_{pit} , zaštitni potencijal E_{zpit} te površina histerezne petlje A. Rezultati dobivini ispitivanjem su dani u tablicama 12 i 13. Dijagram cikličke polarizacije dobivenih ispitivanjem i izgled površine uzorka nakon ispitivanja su prikazani na slikama 36, 37 i 38 za čelik AISI 304, te 39, 40, 41 za čelik AISI 316L.

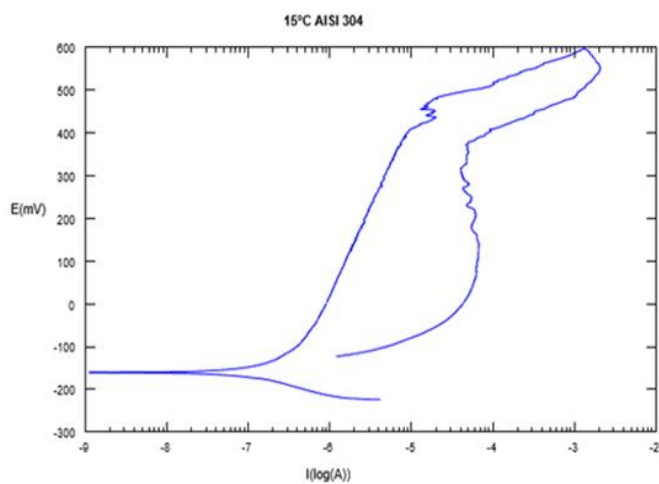
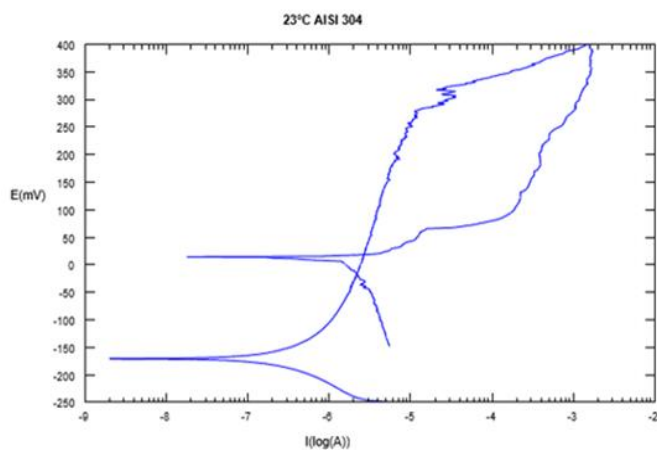
Metoda cikličke polarizacije je pokazala kako uzorak AISI 304 ima izrazitu veliku sklonost rupičastoj koroziji, koja raste porastom brzine, dok je kod čelika AISI 316L uočena najveća sklonost prema rupičastoj koroziji pri temperature $30 \pm 2^\circ\text{C}$.

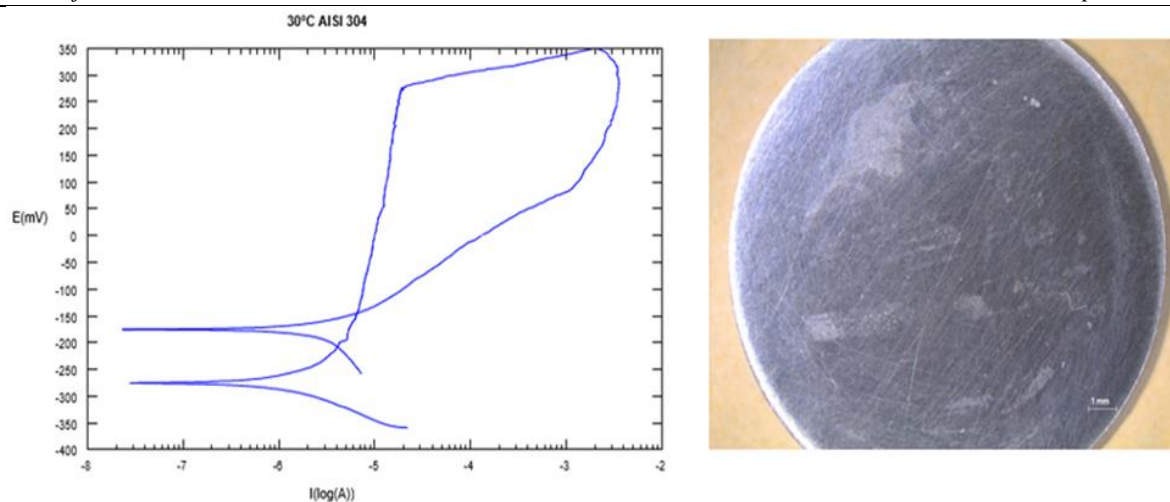
Tablica 12. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije, AISI 304

T [°C]	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]	A [mC]
15±2	410	-	56,24
23±2	275	15	58,23
30±2	276	-150	155,8

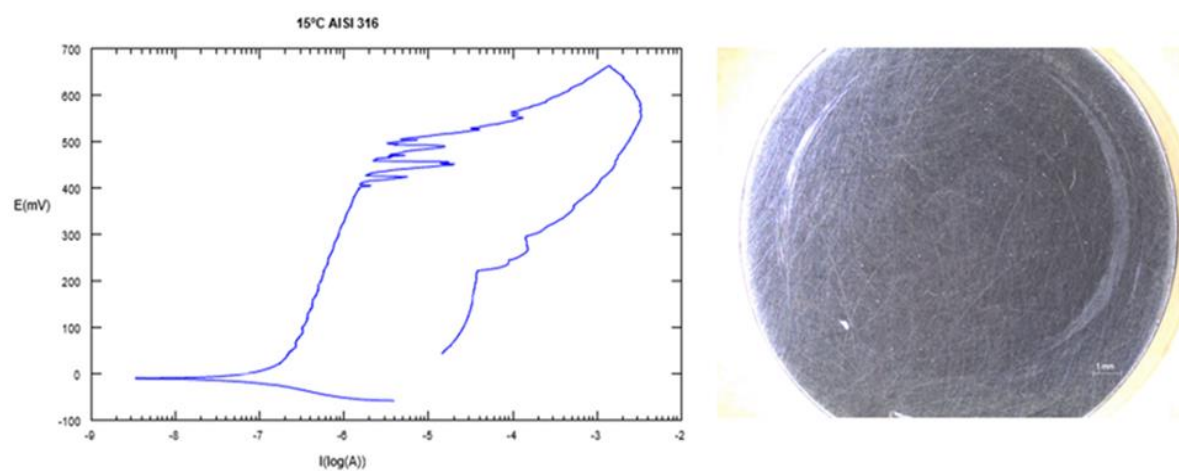
Tablica 13. Rezultati dobiveni metodom cikličke polarizacije, AISI 316L

T [°C]	E_{pit} vs ZKE [mV]	E_{zpit} vs ZKE [mV]	A [mC]
15±2	400	-115	142,8
23±2	330	-	117,4
30±2	335	-20	311

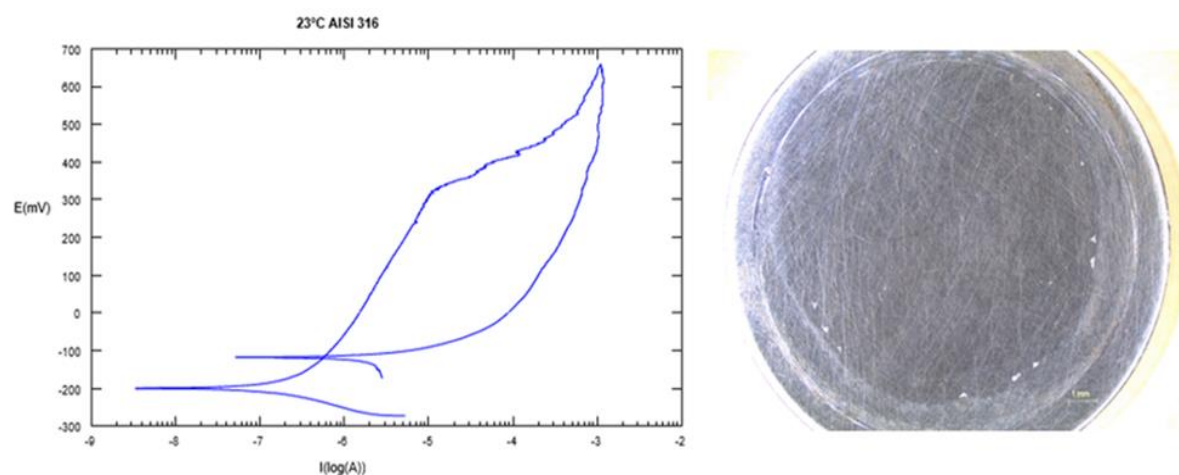
**Slika 36. Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 15±2 °C****Slika 37. Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 23±2 °C**



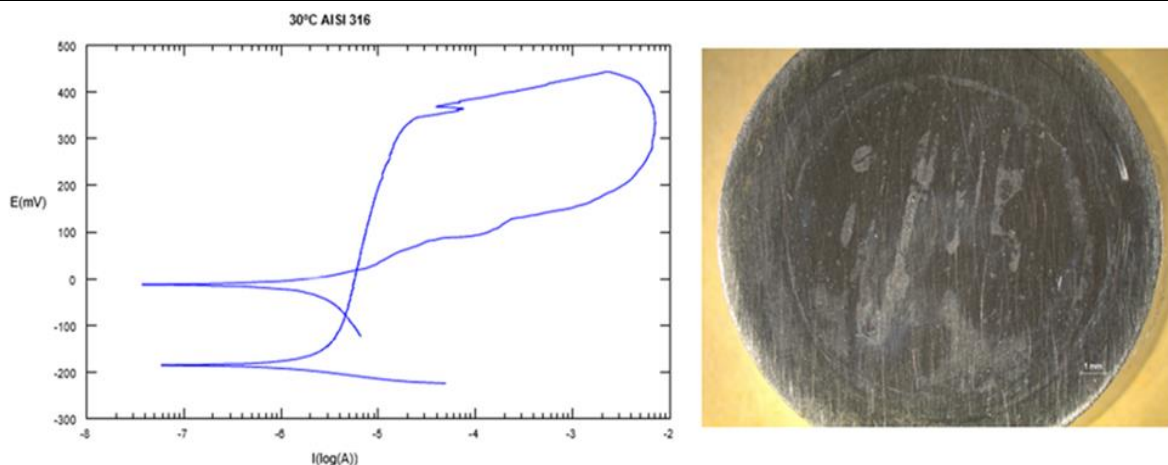
Slika 38. Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 304 pri 30 ± 2 °C



Slika 39. Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 15 ± 2 °C



Slika 40. Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 23 ± 2 °C



Slika 41. Dijagram cikličke polarizacije i površine nakon ispitivanja za AISI 316L pri 30 ± 2 °C

7.4. Ispitivanja korozijske postojanosti uzorka sukladno s normom ASTM G 48

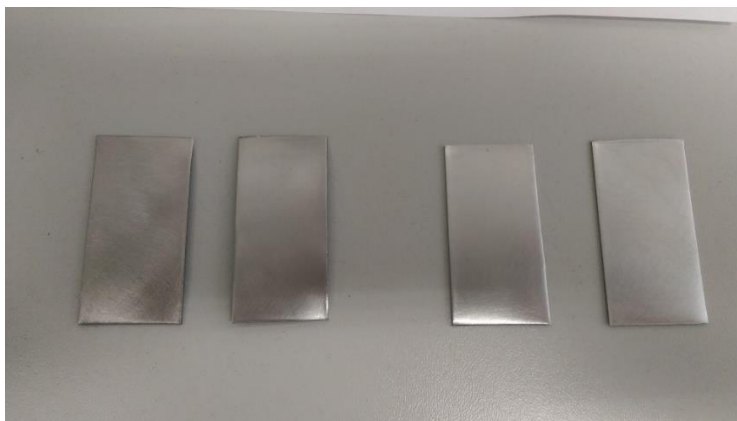
Ispitivanje je provedeno prema zahtjevima norme ASTM G 48. Uzorci AISI 304 i 316L su ispitani u 10 %-tnoj otopini željezovog (III) klorida ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pri propisanoj temperaturi 50 ± 2 °C u trajanju od 24 sata te pri sobnoj temperaturi u trajanju od 72 sata. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Prije samog početka ispitivanja, provedena je priprema uzorka tako da su iz ploča AISI 304 i 316L izrezani uzorci dimenzija 25 x 50 mm. Uzorci su potom pobrušeni brusnim papirima postepeno različitim granulacijam kako bi se dobila što čistija i sjajnija površina. Vaganjem s točnošću na četiri decimale određena je masa uzoraka prije uranjanja u otopinu željezovog (III) klorida. Slika 42 pokazuju brušenje uzoraka, a početne mase uzoraka su dane u tablici 14.



Slika 42. Prikaz brušenja uzoraka

Oba uzorka AISI 304 i AISI 316L su bila podvrgnuta ispitivanju pri sobnoj temperature u trajanju od 72 sata te pri temperaturi 50 °C u trajanju od 24 sata. Prije samog uranjanja uzorci su odmašćeni te pažljivo uronjeni u agresivnu otopinu. Slika 43 prikazuje izgled uzoraka prije njihovog uranjanja u agresivnu otopinu, a slika 44 je prikazano njihovo uranjanje.



Slika 43. Prikaz uzoraka prije neposrednog uranjanja u agresivnu otopinu



Slika 44. Prikaz uranjanja uzoraka

Nakon pripreme 10%-tne otopine FeCl_3 , posude s uzorcima stavljene su u sušionik (Sterimatic ST-11, proizvođač: Instrumentaria, Zagreb), u kojem je sve vrijeme (24 sata) temperatura ispitivanja iznosila 50 °C, dok su druga dva uzorka ispitana pri sobnoj temperature u trajanju od 72 sata. Slika 45 prikazuje uzorke postavljene u sušioniku.



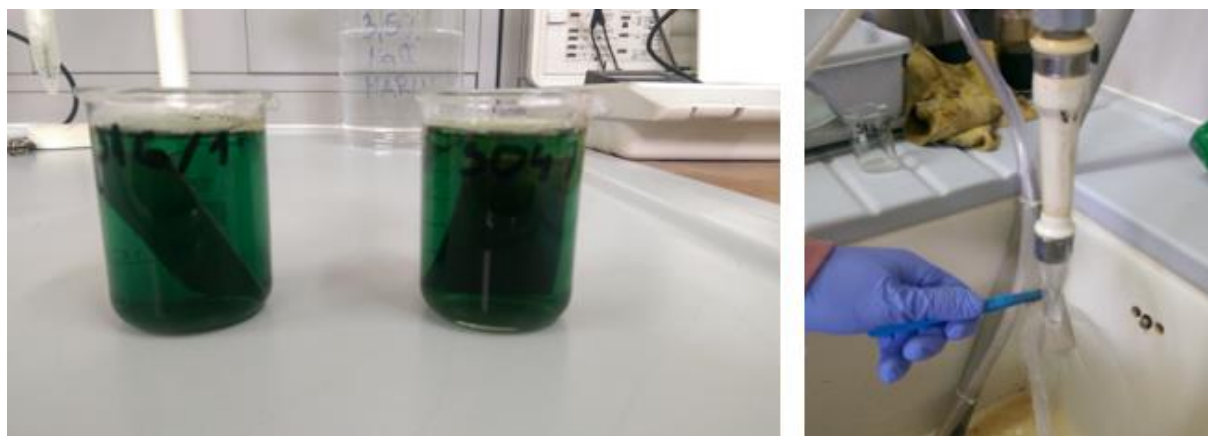
Slika 45. Prikaz sušionika i ispitnih uzoraka

Nakon 24 sata uočena je promjena boje otopine, što znači da je došlo reakcije između ispitnih uzoraka i agresivne otopine (Slika 46). Početna zlatno-smeđa boja željezovog (III) klorida pri sobnoj temperaturi kod oba uzorka se promjenila, AISI 316L je poprimito zelenu boju dok je AISI 304 poprimio nešto svjetliju nijensu zeleno-smeđe boje. Kod uzoraka koji su bili izloženi temperature 50 °C također, je došlo do reakcije, oba uzorka su poprimila intenzivnu tamno zelenu boju što upućuje na otapanje metala, odnosno pojavu korozije.



Slika 46. Prikaz uzoraka nakon izlaganja agresivnoj otopini nakon 24 sata pri sobnoj temperaturi (lijevo) i pri temperaturi 50 °C (desno)

Nakon 72 sata preostali uzorci su izvađeni iz otopine željezovog (III) klorida, oprani, osušeni, izvagani te im je određen broj rupica (pitova). Rezultati vaganja i broja rupica za pojedine uzorke su dani u tablici 14. Na slici 47 je prikazano čišćenje uzoraka (desno) i uzorci koji su bili izloženi sobnoj temperature u trajanju od 72 sata (lijevo).



Slika 47. Prikaz uzoraka nakon 72 sata pri sobnoj temperature (lijevo) i čišćenje uzoraka (desno)





Već i prije vađenja uzoraka iz otopine FeCl_3 mogli su se pretpostaviti rezultati na osnovi vizualnog opažanja. Boja otopine ukazuje na to da li je reakcija bila intenzivnija ili slabija. Iz slike 46 možemo zaključiti po vrlo tamnoj boji da je kod oba uzorka došlo do znatnijeg oštećenja. Tablice 15 i 16 prikazuju izgled površine prije i nakon ispitivanja uzoraka AISI 304 i AISI 316L.

Tablica 14. Prikaz rezultata vaganja i broja rupica na uzorcima


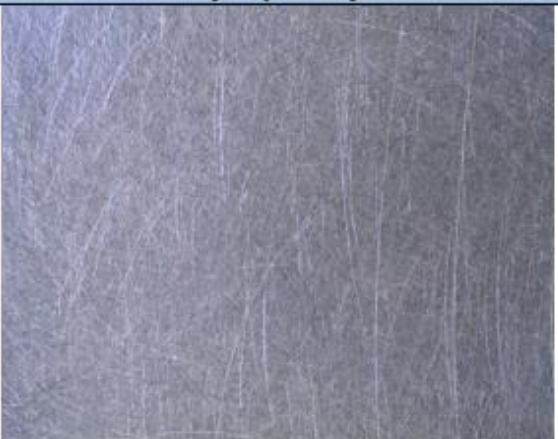
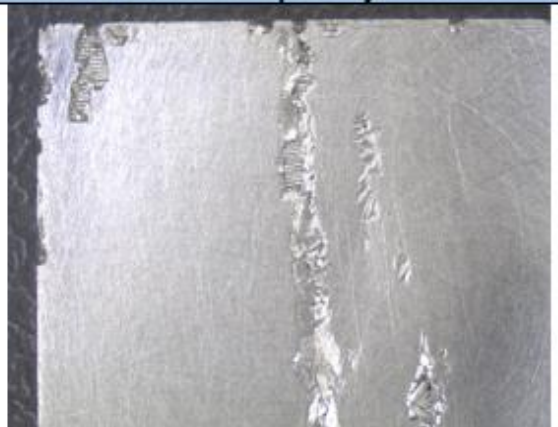

Uzorak	T=23 °C	T=23 °C	T=23 °C	T=23 °C	T=50 °C	T=50 °C	T=50 °C	T=50 °C
	m [g], prije	m [g], nakon	Δm [g]	Br. rupica	m [g], prije	m [g], nakon	Δm [g]	Br. rupica
AISI 304	7,6897	7,2550	0,4347	6	8,1015	7,7050	0,3962	40
AISI 316L	10,5407	10,0693	0,4714	4	9,9252	9,5339	0,3913	29

Iako su parametri koji utječu na ocjenjivanje stanja površine rupičaste korozije gustoća rupica (broj rupica), njihova veličina te dubina, zbog relativno male debljine uzoraka dubina i veličina pitova (rupica) nije određena, te je na temelju broja pitova utvrđeno koji čelik posjeduje veću sklonost rupičastoj koroziji.

Tablica 15. Prikaz površina prije i nakon ispitivanja za uzorak AISI 316L

Uzorak AISI 316L, sobna temperatura, u trajanju od 72 sata	Uzorak AISI 316L, temperature 50 °C, u trajanju od 24 sata
Prije ispitivanja	Prije ispitivanja
	
Nakon ispitivanja	Nakon ispitivanja
	

Tablica 16. Prikaz površina prije i nakon ispitivanja za uzorak AISI 304

Uzorak AISI 304, sobna temperatura, u trajanju od 72 sata	Uzorak AISI 304, temperatura 50 °C, u trajanju od 24 sata
Prije ispitivanja	Prije ispitivanja
	
Nakon ispitivanja	Nakon ispitivanja
	

Analizom površina pod mikroskopom dolazimo do slijedećih rezultata; Kod oba uzorka koja su bila izložena ispitivanju pri temperaturi od 50 °C vidljiva je velika koncentracija rupica. Kod uzorka AISI 304 pri sobnoj temperaturi došlo je i do pojave korozije u procjepu zbog površinskog oštećenja materijala. Na svim uzorcima najveća koncentracija rupica je na rubovima što je posljedica rezanja materijala. S obzirom da je broj rupica (pitova) veći na uzorku AISI 304 zaključujemo da ja uzorak AISI 316L ima bolju korozijsku postojanost.

8. RASPRAVA

Rezultati ispitivanja uzorka AISI 304 u umjetnoj morskoj vodi odnosno u 3,5%-tnoj otopini natrijevog klorida (NaCl) pokazali su kako prilikom povećanja temperature opada korozijski potencijal. Iz tablice 8. možemo zaključiti kako porastom temperature polarizacijski otpor pada dok brzina korozije raste.

Rezultati ispitivanja uzorka AISI 316L u umjetnoj morskoj vodi odnosno u 3,5%-tnoj otopini natrijevog klorida (NaCl) pokazali su kako prilikom povećanja temperature korozijski potencijal raste odnosno materijal stvara zaštitni sloj koji omogućava dobru korozijsku postojanost. Iz tablice 9. možemo zaključiti da kod ovog materijala porastom temperature polarizacijski otpor također pada uz rast brzine korozije.

Uspoređujući prethodno spomenuta dva uzorka, na temelju rezultata možemo zaključiti da je uzorak AISI 316L pokazao bolju korozijsku postojanost u odnosu na uzorak AISI 304. Također, isto to možemo potvrditi iz rezultata neelektrokemijskog ispitivanja, gdje je vidljiva manja količina pitinga kod uzorka AISI 316L u odnosu na AISI 304. Rezultati tih mjerenja su dani u tablici 14.

Nitesh Kumar i koautori u radu “Korozijsko ponašanje austenitnog čelika (AISI 316L) u 3,5 %NaCl”, su ispitivanjem čelika AISI 316L u 3,5%-tnoj otopini došli do rezultata koji upućuju na to da je brzina korozije ovog čelika jako mala, no međutim aktivne korozije je bilo svugdje te sveukupno gledajući ovaj čelik pokazuje dobru postojanost u takvom okruženju.

S.F. Wikam u radu “Rupičasta i korozija u procjepu nehrđajućih čelika u morskom okruženju” su navedeni uzroci korozije u morskom okruženju i kao glavni čimbenik nastanka lokalizirane korozije u tom okruženju je navedna temperatura. Provedeno je ispitivanje (AISI 304, AISI 316L, SAF 2295) pri temperaturama u rasponu od 0 do 100 °C. Utvrđeno je da porastom temperature vrijednost piting potencijala opada te da šteta uslijed korozije postaje sve izraženija. Pokazalo se da dupleks nehrđajući čelik SAF 2205 ima najbolju korozijsku postojanost, zatim AISI 316L i AISI 304.

Usporedbom rezultata iz eksperimentalnog dijela rada i rezultata iz prethodno navedenih studija možemo zaključiti da oba uzorka AISI 304 i AISI 316L pokazuju određenu sklonost ka rupičastoj koroziji. Također je pokazano da čelik AISI 316L ima bolju korozijsku postojanost.

9. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje u svrhu određivanja utjecaja temperature na jamičastu koroziju nehrđajućih čelika. Ispitana su elektrokemijska svojstva čelika oznake AISI 304 i AISI 316L u umjetnoj morskoj vodi.

Utvrđenoj je da su oba čelika sklona jamičastoj koroziji s naglaskom da čelik oznake AISI 316L ima bolju korozijsku postojanost u odnosu na čelik oznake AISI 304. Glavni uzrok tome je udio molibdena od 1,91% u leguri te nizak udio ugljika.

Kod oba ispitna uzorka povećanjem temperature dolazi do opadanja korozijske postojanosti, uz rast brzine korozijskih procesa. Iz rezultata ispitivanja postupkom uranjanja u agresivni medij možemo vidjeti da su oba uzorka podložna rupičastoj koroziji. Površine materijala su jako oštećene, a kod čelika oznake AISI 304 je došlo do potpunog perforiranja uzorka.

Zaključujemo da niti jedan od ova dva čelika nije povoljan za upotrebu u morskom okruženju pri povišenim temperaturama. U takvim uvjetima najbolje rješenje predstavljaju materijali s visokim udjelom kroma, molibdena i nikla te s manjim udjelom ugljika.

LITERATURA

- [1] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, Seminar: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula 2007.
- [2] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2006.
- [3] Dostupno na: https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1352739925-0-pmm_i_pred.pdf [1.9.2016.]
- [4] Dostupno na: https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1381485544-0-ssnc_1_pred_tekst.pdf [1.9.2016.]
- [5] Kožuh, S.: Skripta - Specijalni čelici, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [6] Dostupno na: https://www.researchgate.net/figure/256913755_fig4_Fig-4-Non-etched-surface-of-AISI-410N [5.9.2016.]
- [7] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2011.
- [8] Pavlinec, M.: Utjecaj stanja površine na korozijsku postojanost nehrđajućih čelika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [9] Dostupno na: <http://www.acroni.si/en/?subpageid=3> [6.9.2016]
- [10] Dostupno na: https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1385038346-0-ssnc_5i6_pred_tekst.pdf [6.9.2016.]
- [11] P. Pavlović, Materijal čelik, SKTH/Kemija u industriji, Zagreb, 1990.
- [12] ASM Specialty Handbook: Stainless Steels, ASM International, 1994.
- [13] Ivan Esih „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2007.
- [14] Lamb S.; CASTI Handbook of Stainless Steels & Nickel Alloys, CASTI, Edmonton, 2000.
- [15] Dostupno na: <http://www.smithshp.com/metals/duplex-stainless-steels.htm> [15.9.2016.]
- [16] Dostupno na: https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1357913914-0-ssnc_11_pred_tekst.pdf [15.9.2016.]

- [17] Brkić, S., Priručnik – nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2007, Zagreb
- [18] Esih I., Dugi Z., Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [19] Dostupno na: <http://www.dtzi.hr/upload/pdf/4.%20SEMINAR/1.%20RAD.pdf> [18.9.2016.]
- [20] Zvonko Gulišija, Časlav Lačnjevac, Korozija i Zaštita Materijala, ITNMS, Beograd, 2012.
- [21] Dostupno na: https://www.hilti.pt/medias/sys_master/h34/h30/9157274632222/Hilti_Corrosion-Handbook_EN.pdf [23.9.2016.]
- [22] Fontana, M. G., Corrosion Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, NY, 1987.
- [23] Dostupno na: [https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Stress-Corrosion-Cracking-\(SCC\)/](https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Stress-Corrosion-Cracking-(SCC)/) [1.10.2016.]
- [24] Marcus, P; Oudar, J., Eds., Corrosion Mechanisms in Theory and Practise, CRC Press, New York, 1995.
- [25] Jones, R.H. (1992), Stress corrosion cracking, ASM International, Materials Park
- [26] Juraga I., Alar V., Stojanović I., Šimunović V.: Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, FSB, 2011.
- [27] Esih, I., Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V.: Zavarivanje i sklonost nehrđajućih čelika lokalnoj koroziji, Zbornik radova savjetovanja, Kormat 2006., Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2006.
- [28] Dostupno na: http://www.osti.gov/em52/final_reports/60401.pdf [5.10.2016]
- [29] Dostupno na: <http://www.corrosion-project.info/> [5.10.2016.]
- [30] Biljana Bobić, Bore Jegedić, Zaštita Materijala 46, Vojno tehnički institut SCG, Beograd 2005.
- [31] Babić, Davor: Utjecaj stanja površine na korozijsku otpornost austenitnog i dupleks Cr-Ni čelika, FSB Zagreb, 2011.

[32] Benković, Tomislav: Utjecaj temperature medija na iniciranje rupičaste korozije Cr-Ni čelika, FSB Zagreb, 2016.

[33] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., Korozija i zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.,

[34] Jarić, B., Rešetić, A., Korozija - elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.

[35] Stupnišek – Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.

[36] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.

[37] Otmačić – Ćurković, H., Konstrukcijski materijali i zaštita, Skripta za vježbe, FKIT, Zavod za elektrokemiju, Zagreb, 2008.

[38] Jarić, B., Rešetić, A., Korozija - elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexpert, Zagreb, 2003.

PRILOZI

I. CD-R disc